

Dissertação de Mestrado

**ESTUDO DO EFEITO DE PARÂMETROS DE
PROCESSAMENTO POR INJEÇÃO NAS PROPRIEDADES
MECÂNICAS DO NANOCOMPÓSITO DE POLIAMIDA/FIBRA
DE VIDRO/MONTMORILONITA**

Renato Adriano Damiani



UNIVERSIDADE DO EXTREMO SUL CATARINENSE

**PPGCEM – PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS**

UNIVERSIDADE DO EXTREMO SUL CATARINENSE – UNESC

**UNIDADE ACADÊMICA DE CIÊNCIAS, ENGENHARIAS E
TECNOLOGIA – UNACET**

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS – PPGCEM**

RENATO ADRIANO DAMIANI

**ESTUDO DO EFEITO DE PARÂMETROS DE
PROCESSAMENTO POR INJEÇÃO NAS PROPRIEDADES
MECÂNICAS DO NANOCOMPÓSITO DE POLIAMIDA/FIBRA
DE VIDRO/MONTMORILONITA**

Dissertação de Mestrado – DM
apresentada ao Programa de Pós-
Graduação em Ciência e Engenharia de
Materiais da Universidade do Extremo
Sul Catarinense - UNESC, como
requisito à obtenção do título de
Mestre em Ciência e Engenharia de
Materiais.

Orientador: Dr. Márcio Antônio Fiori

CRICIÚMA, 2013

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

D158e Damiani, Renato Adriano.

Estudo do efeito de parâmetros de processamento por injeção nas propriedades mecânicas do nanocompósito de poliamida/fibra de vidro/montmorilonita / Renato Adriano Damiani; orientador: Márcio Antônio Fiori. – Criciúma,SC, Ed. do Autor, 2013.

144 p : il. ; 21 cm.

Dissertação (Mestrado) - Universidade do Extremo Sul Catarinense, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Criciúma, 2013.

1. Materiais poliméricos – Propriedades mecânicas. 2. Nanocompósitos de poliamida 6 – Propriedades mecânicas. 3. Fibra de vidro. 4. Montmorilonita. I. Título.

CDD. 22^a ed. 620.192

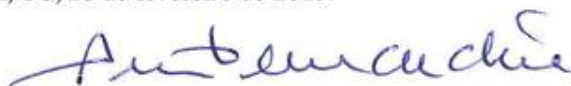
Bibliotecária Rosângela Westrupp – CRB 14º/364
Biblioteca Central Prof. Eurico Back - UNESC

RENATO ADRIANO DAMIANI

ESTUDO DO EFEITO DE PARÂMETROS DE
PROCESSAMENTO POR INJEÇÃO NAS PROPRIEDADES
MECÂNICAS DO NANOCOMPÓSITO DE POLIAMIDA/FIBRA DE
VIDRO/MONTMORILONITA”

Esta dissertação foi julgada adequada à obtenção do grau de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (Área de concentração: Tecnologia de Materiais) da Universidade do Extremo Sul Catarinense – UNESC.

Criciúma, SC, 26 de fevereiro de 2013.



Prof. Dr. Adriano Michael Bernardin
Universidade do Extremo Sul Catarinense - UNESC



Prof. Dr. Marcos Marques da Silva Paula
Universidade do Extremo Sul Catarinense - UNESC



Prof. Dr. Almir Barros da Silva Santos Neto
Universidade Federal do Pampa - UNIPAMPA

Esta dissertação buscou avaliar o efeito de parâmetros de processamento por injeção nas propriedades mecânicas do nanocompósito de poliamida/fibra de vidro/montmorilonita.

Orientador: Prof. Dr. Márcio Antônio Fiori

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus por ter me acompanhado nesta difícil caminhada.

Agradeço a toda minha família, em especial minha esposa Tamara, pelo incentivo, apoio, compreensão durante todo o trabalho.

Ao meu orientador, Professor Dr. Márcio Antônio Fiori, pelos ensinamentos, orientações e contribuições na minha formação acadêmica e profissional, e pela atenção dada, muitas vezes se privando do seu descanso.

À Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC pela colaboração em parceria para a utilização do Laboratório de Controle de Processos – LCP por intermédio do Sr. Pedro Henrique, e do Laboratório de Filmes Finos e Superfícies através do Sr. Milton Andre Tumelero.

Gostaria de agradecer à UNESC pela bolsa de estudo concedida como aluno egresso.

À Santa Luzia Molduras pelo apoio financeiro e colaboração para a execução dos trabalhos.

Ao doutorando Jair Fiori Junior e ao mestrando Marcel Ferrari dos Santos pelo apoio nos desenvolvimentos das atividades nos laboratórios.

Aos funcionários do IDT/IPARQUE pela colaboração nos trabalhos.

A todo corpo docente do PPGCEM-UNESC pela colaboração na ação.

Á todos os colegas de turma pela amizade e companheirismo.

RESUMO

Neste trabalho foram estudados os efeitos do percentual de fibra de vidro e dos parâmetros de processo de injeção nas propriedades mecânicas do nanocompósito de poliamida 6/fibra de vidro/montmorilonita (PA6/FV/MMT). Foi avaliada a influência da temperatura de massa, temperatura de molde, pressão de injeção, além do percentual de fibra de vidro, na tensão máxima por tração e tensão máxima por flexão. As investigações dos efeitos dos fatores sobre as propriedades mecânicas foram realizadas com análises de calorimetria exploratória diferencial (DSC), difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), além das técnicas de caracterização mecânica. Estas técnicas permitiram avaliar as características térmicas do compósito antes e após o processamento, o grau de esfoliamento da argila, o grau de cristalinidade e a adesão entre a fibra de vidro e a matriz polimérica. Para a tensão máxima por flexão, o percentual de fibra, a temperatura do molde e a pressão de injeção apresentaram efeitos positivos. Com o aumento destes fatores ocorre o aumento da tensão máxima, enquanto que para a temperatura de massa o efeito foi negativo. Para a tensão máxima por tração, o percentual de fibra, a temperatura do molde e a pressão de injeção, apresentam efeito positivo, enquanto que para a temperatura da massa o efeito foi negativo.

Palavras-chave: Nanocompósito poliamida 6/fibra de vidro/montmorilonita, parâmetros de processamento por injeção, propriedades mecânicas de compósitos.

ABSTRACT

In this work were studied the effect of the perceptual of glass fiber and the effect of the injection processing parameters on the mechanical properties of the nanocomposite containing polyamide 6/glass fiber/montmorillonite (PA6/GF/MMT). Were available the influence of the mass temperature, mold temperature, injection pressure and the perceptual of glass fiber on the maximum tension and maximum flexion force. The investigate of the factors effect's on the mechanical properties were realized with Differential Thermal Analysis (DSC), X-ray Diffraction (XRD), Scanning Electronic Microscopy (SEM) and Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) and the Mechanical Analysis. The results showed the thermal characteristics of the nanocomposite before and after its processing, the deformation type of the nanoparticles, the crystallinity grade's of the polymeric matrix and the adhesion quality between glass fibers and the polymeric matrix. For both properties the perceptual of fiber, mold temperature and the injection pressure presented the positive effect. The increase of the magnitude of these factors promotes the increase of the maximum flexion force and maximum tension of the nanocomposite, while the mass temperature presented an effect were negative.

Keywords: nanocomposite containing polyamide 6/glass fiber/montmorillonite, injection processing parameters, mechanical properties of the nanocomposite.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Classificação dos polímeros sintéticos de acordo com sua estrutura intermolecular.....	25
Figura 2 – Comportamento físico-mecânico de um polímero em função de sua massa molar e das temperaturas características de Tg e Tm.	28
Figura 3 – Comportamento tensão-deformação para os polímeros frágeis (curva a), plásticos (curva b) e elastoméricos (curva c).	29
Figura 4 – Estrutura esferulítica complexa da poliamida 9/6 desenvolvida a 210 °C. O fato das esferulites crescerem nesta poliamida realça a capacidade de cristalização das poliamidas.	37
Figura 5 – Interações do tipo ligações de hidrogênio entre a carbonila e o hidrogênio dos grupos amida.	37
Figura 6 – Esquema de classificação para vários tipos de compósitos..	42
Figura 7 – Representações esquemáticas das diversas características geométricas e espaciais das partículas da fase dispersa: (a) concentração, (b) tamanho, (c) forma, (d) distribuição, (e) orientação.	44
Figura 8 – Padrão de deformação na matriz que está envolvendo uma fibra submetida a uma carga de tração.	47
Figura 9 – Perfis tensão-posição quando o comprimento da fibra l é (a) igual ao comprimento crítico l _c , (b) maior do que o comprimento crítico e (c) menor do que o comprimento crítico, para um compósito reforçado com fibras que está submetido a uma tensão de tração igual ao limite de resistência à tração da fibra σ _f	48
Figura 10 – Micrografias de um material compósito reforçado com fibras. a) com fraca aderência e b) com excelente aderência entre a fibra e a matriz.	53
Figura 11 – Estruturas dos nanocompósitos.....	57
Figura 12 – Estrutura dos filossilicatos 2:1 mostrando duas camadas de silicato de alumínio com cátions sódio na galeria.	60
Figura 13 – Representação de um compósito híbrido com base em um nanocompósito de polímero/nanoargila e fibras de vidro curtas.	65
Figura 14 – Fluxograma das principais atividades desenvolvidas.	67
Figura 15 – Representação esquemática do dispositivo de ensaio de tração uniaxial.	69
Figura 16 – Designação dos parâmetros no ensaio de tração.....	71
Figura 17 – Tensão de escoamento deslocada.....	72
Figura 18 – Módulo tangente (E _s /E _t =0,85).....	73
Figura 19 – Representação esquemática do dispositivo de ensaio de flexão em três pontos.....	74

Figura 20 – Curvas típicas de tensão de flexão <i>versus</i> deformação sob flexão e suas designações.....	76
Figura 21 – Representação esquemática de nanocompósitos com ocorrência ou não de intercalação e esfoliação. (a) microcompósito de fase separada, (b) nanocompósito intercalado e (c) nanocompósito parcialmente esfoliado.....	78
Figura 22 – Curva DSC em que, para efeito didático, aparecem simultaneamente os três fenômenos que podem ser detectados pelo equipamento.	80
Figura 23 – Representação da estrutura do cloreto de bis-2-hidroxietil metil estearina.	83
Figura 24 – Diagrama tensão <i>versus</i> alongamento das composições PA 6 pura, PA 6 + 5 % de MMT e PA 6 + 25 % de FV.....	95
Figura 25 – Valores de tensão máxima de tração para as composições PA 6 pura, PA 6 + 5 % de MMT e PA 6 + 25 % de FV.....	96
Figura 26 – Diagrama tensão deformação das composições PA 6 pura, PA 6 + 5 % de MMT e PA 6 + 25 % de FV.....	97
Figura 27 – Valores de tensão máxima de flexão para as composições PA 6 pura, PA 6 + 5 % de MMT e PA 6 + 25 % de FV.....	98
Figura 28 – Valores médios de tensão de tração para diferentes temperaturas de massa.....	102
Figura 29 – Valores médios de tensão máxima de flexão para diferentes temperaturas de massa.....	103
Figura 30 – Termogramas de DSC para composição processada com temperatura de massa de: (a) 208,0 °C e (b) 242,0 °C.	105
Figura 31 – Difrátogramas: (a) nanoargila e (b) composições processadas com diferentes temperaturas de massa.	108
Figura 32 – Espectro de FTIR do nanocompósito processado em diferentes temperaturas de massa.	111
Figura 33 – Imagens de MEV dos compósitos processados com temperatura de massa de (a) e (b) 208,0 °C, (c) e (d) 242,0 °C.	112
Figura 34 – Valores médios de tensão máxima de tração para diferentes temperaturas de molde.	114
Figura 35 – Valores médios de tensão de flexão para diferentes temperaturas de molde.	115
Figura 36 – Termogramas de DSC para composição processada com temperatura de molde de: (a) 13,0 °C e (b) 72,0 °C.	116
Figura 37 – Difrátogramas das composições processadas com diferentes temperaturas de molde.	118
Figura 38 – Imagens de MEV dos compósitos processados com temperatura de molde de (a) e (b) 13 °C, (c) e (d) 72 °C.....	120

Figura 39 – Valores médios de tensão máxima de tração para diferentes percentuais de fibra de vidro.....	121
Figura 40 – Valores de tensão máxima de flexão para diferentes percentuais de fibra de vidro.	122
Figura 41 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura do nanocompósito processado com percentual de fibra de (a) e (b) 10 %, (c) e (d) 25 %.....	123
Figura 42 – Valores médios de tensão máxima de tração para diferentes pressões de injeção.	127
Figura 43 – Valores médios de tensão máxima de flexão para diferentes pressões de injeção.	128
Figura 44 – Termogramas de DSC para composição processada com pressão de injeção: (a)76,0 bar e (b) 146,0bar.....	129
Figura 45 – Difractogramas de composições processadas com diferentes pressões de injeção.	131
Figura 46 – Espectro de FTIR do nanocompósito processado com diferentes pressões de injeção.	132
Figura 47 – Imagens de MEV dos compósitos processados com pressões de injeção (a) e (b) 76,0 bar, (c) e (d) 146,0 bar.....	133

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Principais fibras de vidro existentes no mercado.	51
Tabela 2 – Matriz de planejamento experimental.	84
Tabela 3 – Formulações do compósito utilizadas no planejamento.	85
Tabela 4 – Variáveis utilizadas para a produção dos corpos de prova referente ao planejamento I.	89
Tabela 5 – Variáveis utilizadas para a produção dos corpos de prova referente ao planejamento II.	92
Tabela 6 – Valores de tensão máxima de tração e de tensão de flexão para diferentes temperaturas de massa, temperaturas de molde e percentuais de fibras.	99
Tabela 7 – Tabela de efeitos estimados para a tensão máxima de tração em função da temperatura de massa, temperatura de molde e percentual de fibra.	100
Tabela 8 – Tabela anova para tensão máxima de tração em função da temperatura de massa, temperatura de molde e percentual de fibra. ...	100
Tabela 9 – Tabela de efeitos estimados para a tensão máxima de flexão em função da temperatura de massa, temperatura de molde e percentual de fibra.	101
Tabela 10 – Tabela anova para tensão máxima de flexão em função da temperatura de massa, temperatura de molde e percentual de fibra. ...	101
Tabela 11 – Valores de tensão máxima de tração e de tensão máxima de flexão para diferentes velocidades de injeção, pressões de injeção e percentuais de fibras.	124
Tabela 12– Tabela de efeitos estimados para a tensão máxima de tração em função da pressão de injeção e percentual de fibra.	125
Tabela 13 – Tabela anova para tensão máxima de tração em função da pressão de injeção e percentual de fibra.	125
Tabela 14 – Tabela de efeitos estimados para a tensão máxima de flexão em função da pressão de injeção e percentual de fibra.	125
Tabela 15– Tabela anova para tensão máxima de flexão em função do fluxo de massa, pressão de injeção e percentual de fibra.	126

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

°C	Graus Celsius
ASTM	American Society for Testing and Materials
DRX	Difração de Raios X
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
FTIR	Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier
FV	Fibra de Vidro
GPa	Gigapascal
IDT	Instituto de Engenharia e Tecnologia
IPARQUE	Parque Científico e Tecnológico
LMPP	Laboratório de Materiais Avançados e Processamento de Polímeros
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
mm	Milímetro
MMT	Montmorilonita
MPa	Megapascal
nm	Nanômetro
PA 6	Poliamida 6
PA/FV/MMT	Nanocompósito de Poliamida/Fibra de Vidro/Montmorilonita

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	15
1.1 OBJETIVOS	18
1.1.1 Objetivo geral	18
1.1.2 Objetivos específicos	18
1.2 JUSTIFICATIVA	19
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	23
2.1 MATERIAIS POLIMÉRICOS	23
2.1.1 Classificaçãodos polímeros	23
2.1.1.1 Classificação quanto ao comportamento mecânico	24
2.1.1.2 Classificação quanto as suas características tecnológicas	25
2.1.2 Comportamento mecânico dos polímeros	26
2.1.3Cristalinidade dos polímeros	31
2.1.4 Poliamidas	34
2.1.4.1 Ligação química de repetição	35
2.1.4.2 Processamento químico e reações de polimerização	35
2.1.4.3 Estrutura e propriedades	36
2.1.4.4 Aplicações	39
2.2 MATERIAIS COMPÓSITOS	40
2.2.1 Compósitos reforçados com partículas	42
2.2.2 Compósitos reforçados com fibras	43
2.2.3 Fase matriz	44
2.2.4 Fase fibra	45
2.2.4.1Influência do comprimento da fibra	46
2.2.4.2 Influência da orientação e da concentração das fibras	49
2.2.4.3Fibras de vidro	50
2.2.5 Interface fibra-matriz	52
2.2.6 Compósito polimérico reforçado com fibra de vidro	55
2.2.6.1 Aplicações	55
2.2.7 Nanocompósitos	56
2.2.7.1 Nanoargila	59
2.2.7.2 Cristalinidade dos nanocompósitos poliméricos	60
2.2.7.3 Propriedades e caracterização de nanocompósito	61
2.2.7.4 Campo de aplicações dos nanocompósitos polímero/nanoargila	64
2.2.8 Compósito poliamida/fibra de vidro/nanoargila	64
3 MATERIAIS E MÉTODOS	67
3.1 PRINCIPAIS MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS POLIMÉRICOS	68
3.2 DETALHAMENTO DA META 1: ESTUDO DO TEMA	81

3.3 DETALHAMENTO DA META 2: DESENVOLVIMENTO E PRODUÇÃO DO COMPÓSITO POLIAMIDA 6/FIBRA DE VIDRO/NANOARGILA – PA/FV/MMT.....	82
3.4 DETALHAMENTO META 3: CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA DO COMPÓSITO PA/FV/MMT.....	87
3.5 DETALHAMENTO META 4: AVALIAÇÃO DO EFEITO DA TEMPERATURA DA MASSA FUNDIDA DO COMPÓSITO DA TEMPERATURA DO MOLDE DE INJEÇÃO E DO PERCENTUAL DE FIBRAS DE VIDRO NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DO COMPÓSITO PA/FV/MMT.....	89
3.6 DETALHAMENTO META 5: AVALIAÇÃO DO EFEITO DA PRESSÃO DE INJEÇÃO E DO PERCENTUAL DE FIBRAS DE VIDRO NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DO COMPÓSITO PA/FV/MMT.....	91
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	95
4.1 CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA DA POLIAMIDA (PA), POLIAMIDA COM 5 % DE NANOARGILA (PA+MMT) E POLIAMIDA COM 25 % DE FIBRA DE VIDRO (PA+FV)	95
4.2 AVALIAÇÃO DO EFEITO DA TEMPERATURA DA MASSA FUNDIDA DO COMPÓSITO, DA TEMPERATURA DO MOLDE DE INJEÇÃO E DO PERCENTUAL DE FIBRAS DE VIDRO NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DO COMPÓSITO PA/FV/MMT.	98
4.2.1 Avaliação do efeito da temperatura da massa	102
4.2.2 Avaliação do efeito da temperatura do molde	113
4.2.3 Avaliação do efeito do percentual de fibra de vidro.....	120
4.3 AVALIAÇÃO DO EFEITO DA VELOCIDADE DE INJEÇÃO, DA PRESSÃO DE INJEÇÃO E DO PERCENTUAL DE FIBRAS DE VIDRO NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS, MORFOLÓGICAS E TÉRMICAS DO COMPÓSITO PA/FV/MMT	124
4.3.1 Avaliação do efeito da pressão de injeção	126
5 CONCLUSÃO	135
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	137
7 REFERÊNCIAS	139

1 INTRODUÇÃO

Os avanços tecnológicos direcionados ao desenvolvimento de novos materiais têm sido uma demanda crescente na atualidade. Cada vez mais se busca materiais com propriedades que atendam as rigorosas solicitações mecânicas da engenharia, associadas com a economia de energia, com a rapidez e facilidade de processamento, com a disponibilidade de matéria-prima e com a responsabilidade da preservação do meio ambiente durante todo o ciclo de aplicação do produto.

Em muitas aplicações da tecnologia moderna, algumas características exigidas dos materiais não podem ser atendidas com a simples aplicação de apenas um tipo de material. As solicitações por elevados desempenhos dos materiais é uma realidade nos mais diversos tipos de aplicações, incluindo o uso de materiais metálicos, cerâmicos e poliméricos. Assim, busca-se adequar a cada aplicação o tipo de material, a formulação e composição adequada ao processo, de modo que ofereçam o melhor desempenho para determinada propriedade e a melhor eficiência na fabricação (CALLISTER JÚNIOR, 2008, p. 423).

Os materiais compósitos são uma forma de se ampliar a gama de aplicação e se obter combinações de propriedades que não são alcançadas com materiais convencionais. Esta classe de materiais pode ser considerada como um material com duas ou mais fases. Cada fase apresenta propriedades de interesse, de modo a se obter uma combinação de propriedades que sejam melhores que das fases constituintes individuais (CALLISTER JÚNIOR, 2008, p. 423).

Um dos tipos de compósitos amplamente utilizados são os de matriz polimérica. O desenvolvimento destes compósitos a base de polímeros termoplásticos contendo como elementos de reforços fibras específicas, é uma alternativa bastante empregada pelos segmentos que empregam materiais com exigências de alto desempenho em resistência mecânica. Estes compósitos têm como principal característica as propriedades de elevada resistência mecânica, aliadas a um processamento relativamente simples (VLASVELDA et al, 2005, p. 1-2). Estes materiais estão cada vez mais sendo empregados nos mais diversos segmentos, assim como no segmento aeroespacial, automotivo, naval, fabricantes de artigos esportivos, construção civil e outros (YOO et al, 2011, p. 180).

Dentre as resinas poliméricas termoplásticas, as poliamidas são frequentemente utilizadas como matrizes em compósitos reforçados com fibras de vidro. As principais razões para o uso desta resina é o seu baixo

custo, baixa viscosidade, elevada tenacidade, alta resistência química e mecânica. Apesar de ter baixa temperatura de transição vítrea, devido a sua alta cristalinidade, as poliamidas proporcionam ampla faixa de temperatura de trabalho (VLASVELDA et al, 2005, p. 1-2). Por sua vez, a fibra de vidro é frequentemente utilizada em compósitos de matriz polimérica por proporcionar propriedades mecânicas interessantes, como maior módulo de elasticidade, tensão de tração, módulo de flexão e ter custo de aquisição relativamente baixo.

Os compósitos de poliamida e fibra de vidro competem com outros materiais de engenharia. A poliamida por ser um material termoplástico pode ser processada pelos métodos convencionais, como por extrusão e injeção. Nos últimos anos, a poliamida6 foi comumente usada para a produção dos nanocompósitos para aplicação como plásticos de engenharia (WU et al, 2001, p. 327). A utilização de compósitos de matriz polimérica é crescente em diversos ramos da indústria. São normalmente empregados na fabricação de peças técnicas de elevado nível de responsabilidade e muitas vezes com elevado valor agregado. Podem ser citados os seguintes tipos de elementos de engenharia fabricados com poliamida reforçada com fibra de vidro: engrenagens, mancais, buchas, rodinhas, manivelas, dobradiças, componentes de materiais esportivos, peças para a linha automotiva, naval, máquinas e equipamentos e outras. Sendo assim, observa-se um campo bastante amplo para a aplicação dos mais diferentes tipos de peças nos mais diferentes ramos de atividade.

No entanto, como qualquer material, os compósitos possuem desvantagens. Podem apresentar problemas de falhas no material, que podem estar presentes ou iniciar em três regiões distintas: na matriz polimérica, na fibra de vidro ou na interface matriz/fibra. O desempenho deste conjunto depende das propriedades individuais dos componentes fibra e matriz e da capacidade de transferência de tensão na interface dos dois materiais, mas também das variáveis de processo, como tipo de equipamento, temperaturas, velocidades, pressões, entre outros (MOUHMID et al, 2006, p. 544-545, MOUHMID et al, 2009, p. 2521-2526, AKAY et al, 1995, p. 150).

A transferência de tensão na interface fibra/matriz depende da força de interação interfacial. Normalmente são utilizados agentes de acoplamento que melhoram a afinidade entre a matriz e a fibra, melhorando assim as propriedades mecânicas. A dispersão inadequada das fibras na matriz polimérica é outro fator que pode influenciar significativamente no desempenho final do compósito (WU et al, 2001, p. 328).

Estudos recentes avaliaram a inclusão de materiais com partículas inorgânicas sem escala nanométricas para melhorar as propriedades dos compósitos poliméricos. As mais utilizadas são as nanoargilas, que quando adicionadas aos polímeros são produzidos os chamados nanocompósitos poliméricos. O processo consiste em acrescentar ao polímero pequenas proporções de partículas de carga com elevado módulo de elasticidade, a fim de melhorar suas propriedades mecânicas, como a resistência a flexão, tração e a compressão, propriedade de barreira, propriedade térmica, reduz a inflamabilidade, mantendo a densidade próxima a do polímero puro (VLASVELDA et al, 2005, p. 1, YOO et al, 2011, p. 180, SHEN et al, 2010, p. 2063). A inclusão de nanoargila em matrizes poliméricas também tem um efeito positivo nos polímeros sensíveis à umidade, como por exemplo, as poliamidas, minimizando a perda de rigidez em função da umidade (VLASVELDA et al, 2005, p. 1-2).

Os nanocompósitos poliméricos contendo nanoargila esfoliada e fibra de vidro são considerados um tipo diferente de compósito, pois contém partículas extremamente pequenas, com diâmetros médio da ordem de um nm. Para fins de comparação, a espessura de uma folha ou camada de nanoargila esfoliada é na ordem de 10.000 vezes menor que o diâmetro de uma fibra de vidro comum (VLASVELD et al, 2005, p. 10269).

O conceito de adicionar nanoargilas aos termoplásticos está associado à capacidade da nanoargila esfoliar ou intercalar durante o processamento, criando assim superfícies extremamente grandes, que definem uma interação interfacial forte e favorecem as propriedades finais do produto (NAVEAU et al, 2011, p. 5). No entanto, em escala microscópica os reforços inorgânicos podem não estar dispersos de forma homogênea na matriz polimérica. Esta dispersão também é prejudicada em função da incompatibilidade intrínseca entre a nanoargila, que é hidrofílica, e a maioria dos plásticos de engenharia que são hidrofóbicos (WU et al, 2001, p. 328). Para minimizar este efeito negativo normalmente é necessário submeter as argilas a tratamentos superficiais com sais orgânicos para torná-las organofílicas, ou seja, compatível com os polímeros orgânicos (PAZ et al, 2008, p.342).

Com a proposta de aumentar a rigidez e a temperatura de distorção térmica, recentemente a Toyota S.A. desenvolveu trabalhos com a adição de nanoargila às poliamidas, porém os resultados não foram satisfatórios, provavelmente pela dificuldade de se conseguir uma esfoliação completa da nanoargila (NAVEAU, 2011, p. 5).

Este trabalho, por sua vez, buscou estudar os aspectos e efeitos do processamento por injeção nas propriedades mecânicas de compósitos de poliamida 6/fibra de vidro/nanoargila montmorilonita. Foram avaliadas as propriedades mecânicas (tensão máxima à tração e tensão máxima à flexão), as características morfológicas (distribuição das fibras na matriz polimérica, interface entre fibra de vidro e matriz) e propriedade térmica, o grau de cristalinidade.

A escolha desta problemática foi motivada pela falta de informações específicas na literatura científica a respeito do efeito específico das variáveis de processo por injeção nas propriedades mecânicas do compósito PA/FV/MMT e também para o desenvolvimento de *know-how* para futuros desenvolvimentos em aplicações e produções de escala industrial com empresas parceiras.

A maioria dos estudos já realizados com estes compósitos envolve principalmente variáveis relacionadas à composição e características dos materiais constituintes. São poucos os estudos desenvolvidos para avaliar as condições de processamento, sendo que os existentes normalmente são relacionados com o processo de extrusão. Com relação ao processo de injeção, não foram localizados estudos que avaliassem os efeitos dos parâmetros de processamento por injeção nas propriedades dos materiais.

O sucesso deste trabalho poderá ser o impulso para o surgimento na região sul de Santa Catarina de um novo segmento de fabricação de peças técnicas de elevado desempenho mecânico e de valor agregado. Contribuirá para a implantação de uma unidade produtiva de porte industrial, visando o crescimento da indústria do Sul Catarinense.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo geral

Este trabalho tem como objetivo geral a avaliação do efeito de parâmetros específicos do processo de injeção nas propriedades mecânicas do nanocompósito de Poliamida6/Fibra de Vidro/Montmorilonita (PA/FV/MMT).

1.1.2 Objetivos específicos

Para que se possa alcançar o objetivo geral da proposta, foram estabelecidos os seguintes objetivos específicos:

- Realizar testes preliminares de incorporação e homogeneização da fibra de vidro e montmorilonita em poliamida 6 (PA/FV/MMT) via extrusão;
- Estabelecer condições de máquina para a homogeneização e produção do compósito PA/FV/MMT pelo processo de extrusão, e para a injeção corpos de prova e tração e flexão para avaliar o efeito da temperatura da massa do fundido, da temperatura de molde de injeção, do percentual de fibra de vidro e da pressão de injeção na propriedade mecânica do PA/FV/MMT;
- Estabelecer os parâmetros de máquina de injeção para o processamento do compósito PA/FV/MMT em injetoras de porte industrial;
- Contribuir para o desenvolvimento científico e tecnológico nacional a partir de estudos e desenvolvimentos de compósitos poliméricos reforçados dotados de alto desempenho mecânico para a utilização na fabricação de peças de engenharia de elevado valor agregado;
- Contribuir para a formação de recursos humanos especializados no desenvolvimento de materiais, produtos e processos de materiais de alto desempenho.

1.2 JUSTIFICATIVA

A realização deste trabalho, direcionado para o desenvolvimento de um compósito de poliamida 6 reforçada com fibra de vidro e nanoargila, envolve atividades de seleção e aquisição de matérias-primas, testes de formulações e de processamentos por extrusão e injeção, além da definição de parâmetros de processamento e caracterizações do compósito. Proporcionam assim resultados de extrema importância tecnológica com base nas diversas investigações científicas realizadas ao longo do seu desenvolvimento.

Este trabalho tem caráter científico e tecnológico. O caráter científico é caracterizado pelo planejamento e desenvolvimento de metodologias de investigações para avaliar a influência das variáveis de processos tradicionais de transformação de polímeros nas propriedades mecânicas, morfológicas e de estrutura do compósito. Após diversas buscas em artigos técnicos e científicos não foram encontradas informações em trabalhos técnicos e científicos que envolvam os temas específicos deste trabalho. Nas metodologias de investigações foi empregado o método de planejamento experimental, visando a segurança estatística na tomada de conclusões dos resultados.

O trabalho também apresenta o caráter tecnológico. O desenvolvimento do compósito, bem como a definição de melhores parâmetros de processo por injeção, permite estabelecer, além das formulações mais adequadas em relação às propriedades estudadas, as condições de processamento do compósito em processos tradicionais de extrusão e de injeção, amplamente empregados no processamento de materiais termoplásticos tradicionais. Tais informações possibilitarão a implantação de linhas de fabricação de peças de engenharia com elevado valor agregado e desempenho mecânico com o compósito PA/FV/MMT. A utilização dos resultados deste trabalho num projeto de escala industrial proporcionará o fortalecimento de um ramo da indústria de transformação de polímeros que ainda é bastante discreta na região sul catarinense, com a geração de conhecimento, renda, desenvolvimento e de oportunidades para as diversas classes da sociedade.

O desenvolvimento de novos tipos de materiais é uma necessidade constante no meio científico e tecnológico. Sendo os materiais compósitos uma das linhas de pesquisa desenvolvida pelo grupo de Pesquisa e Desenvolvimento e Inovação, formalizado entre a Indústria de Molduras Santa Luzia Ltda. e o LMPP – Laboratório de Materiais Avançados e Processamento de Polímeros do IDT-IPARQUE/UNESC, surgiu o interesse por ambas as partes de desenvolver um material com propriedades diferenciadas, fazendo o uso de equipamentos tradicionais de processamento de injeção de polímeros. A proposta é o desenvolvimento de um material compósito de base polimérica, a partir da poliamida 6, reforçado com fibra de vidro e nanoargila do tipo montmorilonita modificada com íon quaternário de amônio, visando no futuro a aplicação deste material na fabricação de peças de engenharia de elevado desempenho mecânico em escala industrial.

Para tanto é necessário definir e estudar o efeito de parâmetros de processo de injeção, como a temperatura de massa, a temperatura de molde, pressão de injeção e velocidade de injeção. O estudo do efeito destes parâmetros sobre as propriedades do compósito é muito importante, pois será possível identificar quais as melhores condições de processamento para se alcançar as melhores propriedades e qualidade de produto, aliada a facilidade e eficiência de processamento. Os fatores a serem avaliados podem influenciar diretamente nas propriedades estruturais, morfológicas e térmicas, como no grau de cristalinidade, na interação fibra matriz, distribuição e ordenamento das fibras, degradação das cadeias poliméricas, e como resposta apresentar ganhos ou perdas no desempenho mecânico do compósito.

A determinação das melhores condições de processamento proporcionará a fabricação de produtos com propriedades diferenciadas que atenderão ramos do mercado de peças e componentes que possuem exigências criteriosas de qualidade e desempenho técnico.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Para facilitar o acompanhamento e compreensão dos assuntos e discussões deste trabalho, é apresentada a seguir a revisão bibliográfica com conceitos e generalidades.

2.1 MATERIAIS POLIMÉRICOS

Etimologicamente a palavra polímero é derivada das palavras gregas *poli* (muitos) e *meros* (partes). No entanto, um polímero pode ser considerado uma molécula constituída por muitas partes ou unidades repetidas, denominadas por *meros*, ligadas quimicamente entre si (SMITH, 1998).

O processo de obtenção dos polímeros é conhecido como polimerização, e são as condições desse processo que determinam o número de repetições dos meros, determinando assim o peso molecular do polímero. De modo geral, as propriedades dos polímeros variam progressivamente com o peso molecular até um limite da ordem de grandeza de 10^5 , e a partir deste valor as variações são praticamente desprezadas. Em função do número de repetições dos meros ser tão elevado, os polímeros também são conhecidos como macromoléculas (MANO, 1991).

Desde o início das civilizações, mesmo sem se dar conta, o homem vem desenvolvendo trabalhos buscando permanentemente a inovação e a evolução, com a finalidade de suprir suas necessidades básicas, buscando o conforto e a segurança para si e seus dependentes (MANO, 1991, p. 1).

Nas últimas décadas novas e surpreendentes descobertas foram realizadas. Como exemplo, Alan Heeger, Alan McDiarmid e Hideki Shirakawa no ano de 2000 dividiram o Prêmio Nobel de Química ao descobrirem e desenvolverem polímeros condutores, propriedade até então completamente desconhecida para os polímeros (CANEVAROLO, 2006, p. 17).

Fazem parte dos desenvolvimentos mais recentes, os polímeros reforçados ou compósitos de matriz polimérica. Esta classe específica será detalhada a seguir por se tratar do objeto de estudo deste trabalho.

2.1.1 Classificação dos polímeros

Com os avanços da tecnologia, surgiram muitos desenvolvimentos a partir de novos polímeros. Apesar de existirem

várias classificações, neste trabalho serão detalhadas apenas duas, quanto ao comportamento mecânico e quanto às características tecnológicas.

2.1.1.1 Classificação quanto ao comportamento mecânico.

a) Plásticos – materiais poliméricos sólidos na temperatura de utilização, normalmente em temperatura ambiente ou próximo dela. Ainda podem ser subdivididos em Termoplásticos e Termorrígidos:

Termoplásticos – plásticos que têm a característica de amolecer e fluir quando submetidos ao aumento de temperatura e de pressão, podendo ser moldados nestas condições para a obtenção de produtos, e quando resfriados solidificam em formas definidas. Esta é uma característica física e reversível, ou seja, este ciclo pode ser repetido, dando a característica reciclável ao material. Porém a cada ciclo, o mesmo pode perder determinadas propriedades em função das condições em que é submetido. São exemplos de termoplásticos: polietileno (PE), polipropileno (PP), poliestireno (PS), poliamida (PA) ou Nylon (CANEVAROLO, 2006. p. 24 e 53).

Termofixos, termorrígidos ou termoendurecidos – plástico que sob temperatura e pressão amolecem e fluem, reagem quimicamente formando ligações cruzadas irreversíveis entre cadeias e se solidificam tornando-se um material rígido. Quando submetidos novamente ao aumento de temperatura e pressão não alteram a forma, não sendo possível sua reciclagem (CANEVAROLO, 2006. p. 24 e 53).

b) Elastômero – elastômeros são polímeros que na temperatura ambiente podem deformar-se no mínimo duas vezes o seu comprimento inicial, retornando ao seu comprimento original rapidamente depois de retirado o esforço (CANEVAROLO, 2006. p. 53).

c) Fibras – é um polímero termoplástico orientado, que satisfaz a condição geométrica de $L/D \geq 100$, ou seja, que o comprimento da fibra seja no mínimo 100 vezes maior que seu diâmetro. Durante a fabricação das fibras pelo processo de fiação, ocorre orientação das cadeias e dos cristais, o que provoca o aumento significativo da resistência mecânica, tornando possível a sua utilização na forma de fios. Como exemplo, pode-se citar as fibras de poliácrlonitrila, os nylons e o poliéster (CANEVAROLO, 2006. p. 24 e 54).

Para facilitar a compreensão, a Figura 1 ilustra esta classificação, com a representação do arranjo das cadeiras poliméricas.

Figura 1 – Classificação dos polímeros sintéticos de acordo com sua estrutura intermolecular.



Fonte: www.demar.eel.usp

2.1.1.2 Classificação quanto as suas características tecnológicas

Esta classificação considera o desempenho mecânico do polímero quando em uso.

a) Termoplásticos convencionais (*commodities*) – são polímeros de baixo custo, baixo nível de exigência mecânica e de alta produção e com grande facilidade de processamento. São os polímeros termoplásticos mais usados no mundo, correspondendo a cerca de 90% do total. Fazem parte desta categoria as poliolefinas como os polietilenos, polipropileno, poliestireno, policloreto de vinila (CANEVAROLO, 2006. p. 54).

b) Termoplásticos especiais – são polímeros com custo pouco acima dos convencionais e com algumas propriedades melhoradas, como a transparência, estabilidade térmica e química. Nesta classe, enquadram-se o copolímero de etileno-acetato de vinila, copolímero de estireno-acrilonitrila, o politetrafluoro-etileno, polimetacrilato de metila (CANEVAROLO, 2006. p. 54).

c) Termoplásticos de engenharia de uso geral (TE) – são conhecidos há algum tempo, e são produzidos em escala industrial a mais de 40 anos. Os plásticos de engenharia apresentam módulo de elasticidade (rigidez) elevado em temperaturas relativamente altas, boa tenacidade e

resistência ao impacto, excelente estabilidade dimensional, baixa densidade, facilidade de processamento, bom isolamento elétrico. Este conjunto de propriedades proporciona o seu uso em substituição a muitos materiais convencionais como as cerâmicas e os metais. Os principais exemplos desta classe são: poliamidas em geral, poliésteres termoplásticos, poliacetais, policarbonatos, copolímero de estireno-butadieno-acrilonitrila e o polioxi-fenileno (CANEVAROLO, 2006. p. 54, MANO, 1991, p. 82).

d) Termoplásticos de engenharia especiais ou plásticos de alto desempenho – Polímeros que surgiram no final da década de 70 e foram planejados de modo a apresentar melhores propriedades quando comparados aos termoplásticos de engenharia de uso geral, além de outras características adicionais que são de grande importância tecnológica. Uma das principais propriedades adicionada é a estabilidade térmica suficiente para uso seguido em temperaturas acima de 150°C. Como exemplos podem ser citados: polisulfonas, polisulfeto de fenileno, poliimidas, alguns poliuretanos, polieter-eter-cetona e polímeros de cristal líquido polimérico (CANEVAROLO, 2006. p. 54, MANO, 1991, p. 93).

2.1.2 Comportamento mecânico dos polímeros

As propriedades mecânicas compreendem várias propriedades que representam a resposta do material às influências mecânicas externas, podendo estas ser do tipo tensão ou deformação, podendo provocar alterações reversíveis ou irreversíveis. No caso dos polímeros, a natureza da resposta a estas influências depende da estrutura química, temperatura, tempo e do histórico de processamento (CANEVAROLO, 2006. p. 191, MANO, 1991, p. 8).

O comportamento mecânico dos polímeros é característico por apresentar no mesmo material dois comportamentos distintos, conhecido como viscoelasticidade. Este comportamento ocorre devido a sua estrutura molecular, que proporciona um comportamento viscoso como os líquidos e também um comportamento elástico como os sólidos *Hookeanos*.

Já os elastômeros apresentam um comportamento único que é a elasticidade com grandes deformações, comportamento este que é específico das borrachas (CANEVAROLO, 2006. p. 191).

Mano (1991, p.8) ao falar sobre as propriedades mecânicas dos polímeros complementa que:

As propriedades mecânicas mais importantes decorrem de processos onde há grandes relaxações moleculares, como relaxação sob tensão, escoamento sob peso constante e histerese. Essas relaxações dependem muito da temperatura, da capacidade de desenvolver deformações reversíveis pronunciadas, que são maiores nos elastômeros vulcanizados, e da íntima correlação entre processos mecânicos e químicos, os quais se influenciam mutuamente de modo substancial.

Outro parâmetro fundamental para a avaliação das propriedades mecânicas é a escala de tempo na qual o polímero é solicitado. Os ensaios mecânicos podem ser realizados em tempos diferentes, sendo muito rápido como o ensaio de impacto, que fica na casa dos milissegundos, ou muito lento como os ensaios de fluência e relaxação de tensão, que caracterizam o comportamento mecânico numa escala de tempo da ordem de anos (CANEVAROLO, 2006. p. 191).

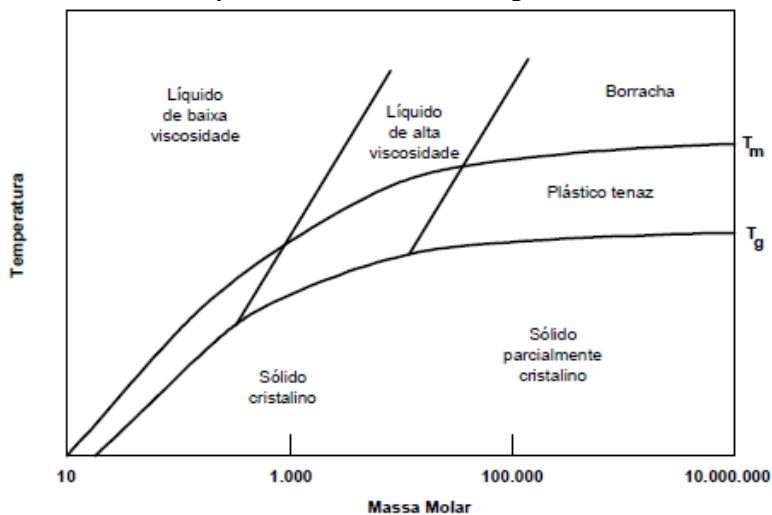
Como citado, os polímeros apresentam um comportamento viscoelástico, que são características de fluido e sólido elástico ao mesmo tempo. A fração elástica da deformação acontece devido às variações do ângulo de ligação entre os átomos da cadeia polimérica principal e grupos laterais, enquanto a fração plástica ocorre por causa do atrito entre as cadeias poliméricas. Estas características é que provoca uma demora no tempo de resposta de uma determinada solicitação (CANEVAROLO, 2006. p. 191-192).

Para analisar um comportamento físico-mecânico de um polímero é necessário considerar alguns fatores, principalmente a massa molar, as temperaturas características (temperatura de transição vítrea – T_g e temperatura de fusão – T_m), e a temperatura na qual o estudo está sendo feito (CANEVAROLO, 2006. p. 192).

Para melhor entendimento, a Figura 2 mostra um gráfico genérico do comportamento físico-mecânico dos polímeros.

Analisando o gráfico, observa-se a presença do polímero em vários comportamentos físico-mecânico, desde um sólido cristalino, um material borrachoso e um líquido. É comum classificar um polímero semicristalino em três estados físico-mecânicos em relação à temperatura, em estado vítreo, estado borrachoso e estado viscoso.

Figura 2 – Comportamento físico-mecânico de um polímero em função de sua massa molar e das temperaturas características de T_g e T_m .



Fonte: (CANEVAROLO, 2006. p. 192).

a) Estado Vítreo – ocorre em temperaturas abaixo da T_g . Neste nível energético as cadeias poliméricas não têm energia suficiente para apresentar mobilidade, respondendo preferencialmente de forma elásticas as sollicitações. Nesta situação, a componente viscosa, que é responsável pela deformação plástica, até existe, mas em proporção muito pequena. Estas condições conferem ao polímero a característica de ser rígido e frágil (CANEVAROLO, 2006. p. 192).

b) Estado borrachoso – acontece em temperaturas entre a T_g e a T_m . Nestas condições o nível energético é suficiente para dar mobilidade somente à fase amorfa, mantendo a fase cristalina rígida. A flexibilidade do polímero é função da mobilidade gerada pela fase amorfa, restrita pela rigidez da fase cristalina. Então, quanto maior a fração volumétrica cristalina, maior será a contribuição elástica. Nestas condições o polímero apresenta comportamento semelhante ao da borracha vulcanizada (CANEVAROLO, 2006. p. 192).

c) Estado viscoso – ocorre em temperaturas superiores a T_m . O termo “fundido” é restrito apenas aos polímeros semicristalinos, portanto, não é usado por não ser geral. Nestas condições, o alto nível energético é

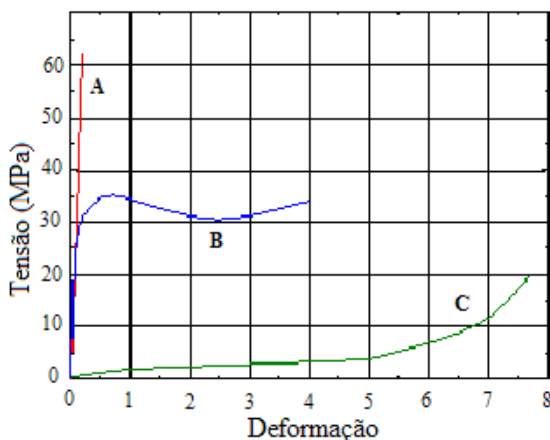
caracterizado por apresentar todas as cadeias poliméricas altamente móveis, com a predominância do comportamento plástico quando solicitada a deformação. Desta vez a fase presente em pequena quantidade é a elástica, conferindo assim o comportamento viscoso ao polímero. Nestas condições que os polímeros são processados em função da facilidade de conformação (CANEVAROLO, 2006. p. 192-193).

É importante ressaltar que somente os polímeros semicristalinos apresentam os três estados descritos. Os polímeros amorfos, por sua vez, apresentam apenas os estados vítreo e viscoso, por não possuírem uma temperatura de fusão.

Normalmente as propriedades mecânicas dos polímeros são avaliadas através do ensaio tensão-deformação. Destes ensaios são obtidos os valores de módulo de elasticidade, limite de escoamento e de resistência à tração. Porém, muitas vezes também são realizados ensaios complementares, como de impacto e de dureza (CALLISTER JÚNIOR, 2008, p. 381).

A partir do ensaio de tensão-deformação é obtido o diagrama tensão-deformação. Normalmente os polímeros apresentam um dos três comportamentos característicos, conforme apresentado na Figura 3.

Figura 3 – Comportamento tensão-deformação para os polímeros frágeis (curva A), plásticos (curva B) e elastoméricos (curva C).



Fonte: CALLISTER JÚNIOR, 2008, p. 381.

A curva A do diagrama tensão-deformação representa o comportamento de um polímero frágil, com comportamento puramente

elástico até ocorrer a fratura. A curva *B* representa um material plástico, onde seu comportamento é composto por uma região inicial viscoelástica, seguida por um escoamento e depois por uma região de grande deformação plástica. Por fim, a curva *C* representa uma grande deformação elástica em baixas tensões. Este comportamento é característico dos elastômeros (CALLISTER JÚNIOR, 2008, p. 381).

Para melhor apresentar as propriedades mecânicas dos polímeros, são descritas a seguir as principais propriedades mecânicas que podem ser avaliadas nos polímeros a partir dos diagramas tensão-deformação.

a) Resistência à tração – é a avaliação do material em função de uma carga aplicada por unidade de área. Os polímeros normalmente apresentam valores de resistência à tração muito baixos (abaixo de 98,07 MPa), porém as fibras poliméricas podem chegar a valores muito mais elevado, de até 980,67 MPa (MANO, 1991, p. 9).

b) Alongamento na ruptura – esta propriedade representa o aumento em percentual do comprimento da peça sob tração no momento da ruptura. O ensaio que determina esta propriedade é o mesmo do ensaio de tração. Os materiais poliméricos plásticos e borrachas apresentam grandes alongamentos, chegando a valores de 900 %, enquanto, para comparação, materiais metálicos e principalmente os cerâmicos não passam de algumas unidades (MANO, 1991, p. 10).

c) Módulo de elasticidade ou módulo de Young – é medida pela razão entre a tensão e a deformação, dentro do limite elástico. Em geral, os módulos de elasticidade dos polímeros não ultrapassam os 4,9 GPa. Ainda, as fibras apresentam valores que podem alcançar os 14,7GPa. A fim de comparação, materiais cerâmicos, vítreos e metálicos, os valores são na ordem de 9,8 a 980,7GPa (MANO, 1991, p. 11).

d) Resistência à compressão – é a tensão máxima que um material rígido suporta sob compressão axial antes de entrar em colapso. Para esta propriedade as resinas termorrígidas apresentam valores significativamente maiores que as termoplásticas (MANO, 1991, p. 13).

e) Resistência à flexão – representa a tensão máxima desenvolvida na superfície de uma barra quando sujeita a flexão, e é aplicada aos materiais rígidos (MANO, 1991, p. 13-16).

f) Resistência à fadiga – representa a tensão máxima, aplicada alternadamente como tração e compressão (carregamento cíclico), a que o material pode resistir quando a peça é exposta a esforços consecutivos. Esta propriedade é expressa pelo número de ciclos suportados pela peça sob determinadas condições pré-determinadas por norma (CALLISTER JÚNIOR, 2008, p. 388, MANO, 1991, p. 16).

g) Resistência à abrasão—expressa a capacidade que um material tem de resistir ao desgaste produzido por fricção. É normalmente feita uma medida de comparação entre o desempenho de materiais definidos como padrão, empregados para fins semelhantes. Esta propriedade é expressa em perda de volume de material em percentual, em relação ao padrão. Os polímeros que apresentam a maior resistência à abrasão são os poliuretanos (MANO, 1991, p. 18).

h) Resistência ao impacto – é a medida de resistência a aplicação de uma tensão com uma velocidade muito alta. Neste ensaio, os materiais poliméricos podem apresentar fratura do tipo frágil ou dútil, dependendo da temperatura, do tamanho da amostra, da taxa de deformação e do modo de aplicação da tensão. Tanto os polímeros amorfos quanto os semicristalinos são frágeis a baixas temperaturas e ambos possuem resistência ao impacto relativamente baixa. A resistência ao impacto apresenta uma diminuição gradual com o aumento da temperatura, conforme o polímero começa a amolecer (CALLISTER JÚNIOR, 2008, p. 387-388).

2.1.3 Cristalinidade dos polímeros

Os polímeros em seu estado sólido apresentam estrutura de cadeias moleculares empacotadas, onde este arranjo pode ser de forma desordenada, caracterizando a fase amorfa ou, ordenada, regular e repetitiva formando assim a fase cristalina (CANEVAROLO, 2006, p. 91).

Diferentemente dos materiais metálicos e cerâmicos que apresentam arranjos atômicos mais simples, os materiais poliméricos formam arranjos cristalinos complexos pelo empacotamento das longas cadeias poliméricas, nunca alcançando a cristalização total do polímero. Em função disso, os domínios cristalinos (ou cristalitos), quando comparados aos cristais normais, são menores, apresentam mais imperfeições e estão interconectados com regiões amorfas, não existindo uma divisão clara entre estas duas fases, ou seja, são regiões cristalinas

dispersas no material amorfo, formando um material semicristalino (CALLISTER JÚNIOR, 2008, p. 370, CANEVAROLO, 2006. p. 91).

A proporção volumétrica entre a região cristalina em relação ao total de material é denominada grau de cristalinidade, e este é expresso em percentual. Seus valores podem variar muito, ou seja, de totalmente amorfo até muito cristalino, chegando até 95 %. O grau de cristalinidade final do polímero depende da estrutura química, da presença de impurezas e das condições de cristalização (processamento e resfriamento). Tipicamente, os polímeros com maior facilidade de cristalização são aqueles que possuem cadeias lineares, pois a presença de ramificações ou grupos laterais significativamente grandes dificulta a cristalização. Por outro lado, a presença de grupos que formam ligações intermoleculares secundárias, como grupos polares ou que formam pontes de hidrogênio favorecem a formação de cristais (CALLISTER JÚNIOR, 2008, p. 370, CANEVAROLO, 2006. p. 91, 97).

O grau de cristalinidade e a morfologia das regiões cristalinas dos polímeros influenciam a maioria das propriedades físicas, mecânicas e termodinâmicas destes polímeros. Quanto maior a cristalinidade, maior é a densidade, rigidez, estabilidade dimensional, resistência química, resistência à abrasão, temperatura de fusão (T_m), temperatura de transição vítrea (T_g) e temperatura de trabalho. Porém, o aumento da cristalinidade provoca a redução da resistência ao impacto, alongação na ruptura e claridade óptica (CANEVAROLO, 2006. p. 91).

O grau de cristalinidade dos polímeros depende basicamente das habilidades de cristalização de cada polímero e das condições do processo de conformação. A mensuração do grau de cristalinidade dos polímeros não é fácil de ser realizada, pois algumas dúvidas ocorrem.

Utilizando diferentes técnicas para medir o grau de cristalinidade, é comum obter resultados diferentes, pois cada técnica terá um critério para a definição da interface. Na prática, assume-se que existem apenas duas regiões bem definidas onde se calcula o grau de cristalinidade real através da medida de uma propriedade que é muito sensível à variação do percentual de cristalinidade. Uma propriedade que pode ser usada para determinar o grau de cristalinidade é o volume específico ou pela densidade, pois é uma forma prática, simples e barata. As técnicas de *calorimetria exploratória diferencial* (DSC) e a difração de raios X (DRX) também são usadas para a determinação do grau de cristalinidade (CANEVAROLO, 2003. p. 50-51, CANEVAROLO, 2006. p. 96-97).

Segundo CANEVAROLO, 2006. p. 101-103, a cristalinidade de uma dada massa polimérica é influenciada principalmente por três

fatores: os estruturais, a presença de uma segunda molécula (ou fase) e as condições de processamento.

a) **Fatores estruturais:** estão relacionados à estrutura química molecular.

Linearidade da cadeia – cadeias com configuração linear facilitam a formação de cristais devido à maior facilidade de empacotamento. Cadeias com ramificações tendem a gerar grandes volumes dificultando o empacotamento.

Taticidade – polímeros estereoregulares que apresentam regularidade devido à ordem na posição do grupo lateral tendem a apresentar estruturas cristalinas.

Grupo lateral – cadeias poliméricas com grupos laterais dificultam ou até mesmo impedem um empacotamento regular das cadeias, diminuindo assim a possibilidade de cristalização.

Configuração em torno de duplas ligações – polímeros derivados de dienos com isomeria *trans* apresentam maior facilidade de cristalização quando comparados com a isomeria *cis*.

Polaridade – nem todos os polímeros semicristalinos são polares, mas a presença de polaridade facilita a aproximação e o empacotamento das cadeias formando assim a cristalinidade.

Rigidez/flexibilidade da cadeia principal – cadeias poliméricas rígidas facilitam a cristalização, pois mesmo no estado fundido muitas de suas cadeias permanecem paralelas, o que facilita o empacotamento durante a solidificação.

Copolimerização – os copolímeros tendem a ter maior dificuldade para cristalizar devido à presença de dois meros diferentes na cadeia principal

b) **Fatores externos:** são fatores que afetam a cristalinidade do polímero, mas não estão relacionados diretamente com a cadeia polimérica.

Impurezas ou aditivos – são moléculas consideradas estranhas para o polímero e que se acomodam entre as cadeias poliméricas

dificultando o empacotamento e por consequência reduzindo o grau de cristalinidade. Os agentes nucleantes não se enquadram nesta classe, pois são adicionados para aumentar a cristalinidade.

Segunda fase – a presença de outras cadeias poliméricas de uma segunda fase normalmente não altera a cristalinidade do polímero que compõe a matriz, exceto os casos em que a estrutura química é semelhante, onde que pode haver uma facilitação da cristalização.

Temperatura da massa – a variação da temperatura da massa pode alterar a taxa de resfriamento do material, provocando assim alteração das propriedades e qualidade dos produtos.

Temperatura do molde – a variação da temperatura do molde pode alterar a taxa de resfriamento do material, provocando assim alteração das propriedades. Por exemplo, quando se baixa a temperatura do molde, o grau de cristalinidade diminui rapidamente, o que pode produzir efeitos na peça acabada como, por exemplo, contração diferenciada e empenamentos, assim como alteração das propriedades mecânicas.

Pressão de injeção e velocidade de injeção - estes dois fatores também podem influenciar na cristalinidade da peça injetada, pois os ajustes destes parâmetros podem alterar a taxa de resfriamento (mesmo que seja em parte da peça ou mesmo superficialmente) assim como a orientação das cadeias poliméricas na direção de máquina.

2.1.4 Poliamidas

As poliamidas foram desenvolvidas por reações de condensação por Wallace H. Carothers em 1929, trabalhando pela conhecida empresa norte-americana DuPont. As poliamidas são também conhecidas como nylon, porém esta nomenclatura até hoje não está esclarecida em função da morte prematura do seu descobridor (CANEVAROLO, 2006, p. 17).

As poliamidas foram os primeiros polímeros termoplásticos a serem utilizados como materiais de engenharia. A poliamida 6/6 é o tipo mais utilizado no Brasil, podendo ser encontrado em várias formulações para diversos processos e aplicações. O segundo tipo mais usado é a poliamida 6, e suas propriedades são semelhantes ao tipo 6/6, diferenciado por absorver mais rapidamente a umidade e ter ponto de

fusão 21 °C mais baixo, porém apresenta uma contração ligeiramente menor na moldagem devido sua menor temperatura de processamento e menor cristalização (ALBUQUERQUE, 2000 p. 39).

Recentes estudos possibilitaram o desenvolvimento de novas resinas de poliamida 6super resistentes. Este novo material oferece resistência ao impacto de até 17 vezes maior das poliamidas 6/6 convencionais. A partir desta tecnologia foram desenvolvidas também várias resinas endurecidas e altamente flexíveis. Outros tipos interessantes de poliamidas são as resinas *casting*, que são monômeros líquidos da poliamida 6 que polimerizam e se tornam sólidos à pressão atmosférica. Este tipo de resina normalmente pode ser utilizado para produzir peças complexas e de grande porte. Novas fórmulas estão sendo desenvolvidas com a propriedade de retardante de chama, destinadas a aplicações elétricas e eletrônicas (ALBUQUERQUE, 2000 p. 39).

2.1.4.1 Ligação química de repetição

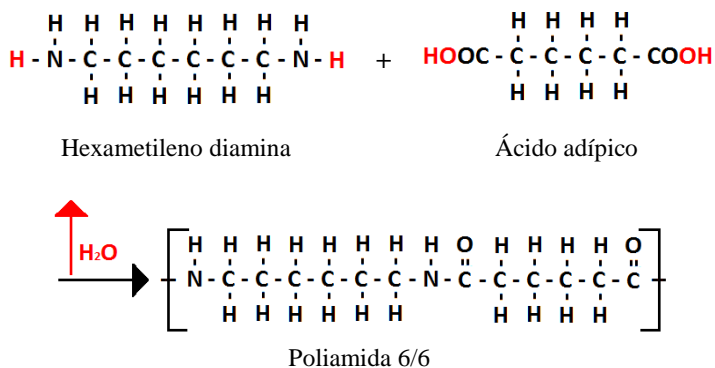
As poliamidas são termoplásticos processados por fusão, cuja cadeia principal apresenta um grupo de repetição amida. Apesar de existirem diversos tipos de poliamidas (PA 6, PA 6/6, PA 11, PA 12, etc.), todos apresentam esta unidade de repetição amida (SMITH, 1998, p. 374).



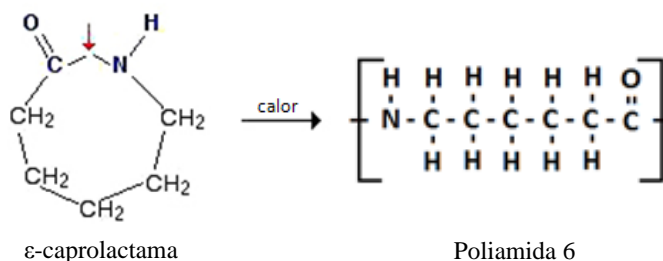
Ligação amida

2.1.4.2 Processamento químico e reações de polimerização

Alguns tipos de poliamidas são produzidos por polimerização por condensação de um diácido orgânico com uma diamina. A poliamida 6,6, que é a mais importante e utilizada, é obtida através de uma reação de polimerização entre o hexametileno diamina e o ácido adípico, produzindo-se polihexametileno diamina, formando a seguinte unidade química de repetição (SMITH, 1998, p. 374).



As poliamidas também podem ser produzidas por polimerização com reação em cadeia (ou polimerização por adição) de compostos em anel, que possuem ácidos orgânicos e grupos amina. A poliamida 6 pode ser polimerizada a partir do ϵ -caprolactama (que tem 6 carbonos), como representada na reação seguinte (SMITH, 1998, p. 375).

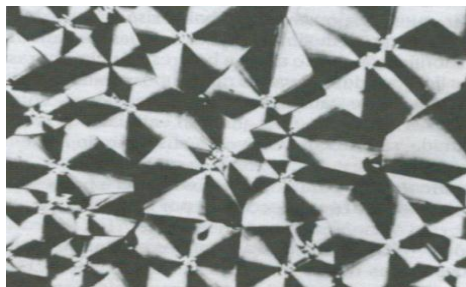


As poliamidas mais comuns são denominadas poliamidas alifáticas, enquanto que as poliamidas que apresentam anéis benzênicos em sua estrutura de repetição são chamadas de poliamidas aromáticas.

2.1.4.3 Estrutura e propriedades

As poliamidas são materiais poliméricos termoplásticos de alto grau de cristalinidade. Isto se deve à estrutura linear, regular e simétrica das cadeias poliméricas principais. A alta cristalinidade das poliamidas manifesta-se pelo fato de, em condições de solidificação controlada, originar esferulitos. A Figura 4 mostra a formação de uma estrutura esferulítica complexa da poliamida 9/6, que foi formada a 210 °C (SMITH, 1998, p. 375).

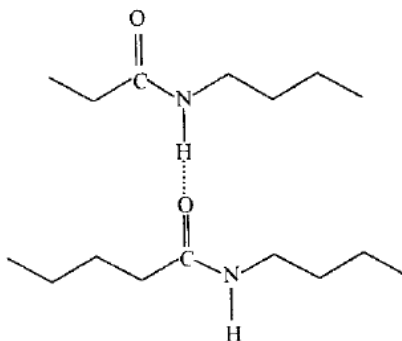
Figura 4 – Estrutura esferulítica complexa da poliamida 9/6 desenvolvida a 210 °C. O fato das esferulites crescerem nesta poliamida realça a capacidade de cristalização das poliamidas.



Fonte: SMITH, 1998, p. 375

A elevada resistência mecânica das poliamidas em parte é devido às ligações de hidrogênio entre as cadeias moleculares. A ligação amida torna possível uma ligação do tipo – NHO, do tipo ponte de hidrogênio entre as cadeias, conforme apresentado na Figura 5.

Figura 5 – Interações do tipo ligações de hidrogênio entre a carbonila e o hidrogênio dos grupos amida.



Fonte: HARADA et al, 2005

Em função destas ligações, as poliamidas possuem elevada resistência mecânica e elevada temperatura de flexão. A flexibilidade das cadeias de carbono proporciona elevada flexibilidade molecular, que é responsável pela baixa viscosidade do fundido, pela facilidade de processamento, elevada lubrificação, baixo atrito e boa resistência à

abrasão. Porém, a polaridade e as ligações de hidrogênio dos grupos amida provocam elevada absorção de umidade, o que causa variações dimensionais significativas. As moléculas de água absorvidas alojam-se entre as cadeias exercendo um efeito de plastificante, pois reduzem a força de atração entre as cadeias (SMITH, 1998, p. 376).

De maneira geral, as poliamidas apresentam boa resistência mecânica, resistência à abrasão, resistência à fadiga, tenacidade, baixo coeficiente de atrito, ótima resistência química, ótima resistência aos impactos repetidos, mas tem menor estabilidade dimensional da maioria dos plásticos de engenharia (ALBUQUERQUE, 2000 p. 40, 218, CALLISTER JÚNIOR, 2008, p. 400).

A poliamida 6 é um polímero polar alifático linear, que possui funcionalidade inerente, através dos grupos (-CO-NH) espaçados regularmente e com altas atrações intermoleculares. Exibe boas propriedades mecânicas como módulo de elasticidade e estabilidade dimensional às temperaturas elevadas (OLIVEIRA, 2010, p. 35).

Todas as poliamidas absorvem umidade se estiver no ambiente de trabalho. A umidade absorvida provoca a redução de sua resistência e rigidez, mas aumenta seu alongamento e resistência ao impacto. Normalmente a poliamida 6/6 atinge seu estado de equilíbrio com 2,5 % de umidade, em ambiente com umidade relativa do ar de 50 %, e de maneira geral, a variação dimensional é de 0,2 a 0,3 % a cada 1 % de umidade absorvida.

A poliamida 6 apresenta valores máximos de absorção de água de 9,5 % de ganho de massa, quando em equilíbrio em imersão em água. Em ambientes com umidade relativa do ar na faixa de 50 %, o ganho de massa da poliamida 6 é na faixa de 2,8 %. Os tipos de poliamidas que são menos sensíveis à umidade são as poliamidas 6/12, 11 e 12 (ALBUQUERQUE, 2000 p. 40, SMITH, 1998, p. 376-377).

As poliamidas possuem estruturas altamente cristalizadas, no entanto, esta cristalização pode ser controlada até certo ponto durante o processamento. Um baixo grau de cristalinidade tem influência negativa sobre a sua rigidez, resistência à tração, e resistência ao calor, porém provoca grande tenacidade, poder de alongamento e melhora a resistência ao impacto. (ALBUQUERQUE, 2000 p. 40).

Pontos fortes das poliamidas:

- Excelentes propriedades mecânicas (impacto, abrasão, fadiga, tenacidade, atrito);
- Boa resistência aos agentes combustíveis;
- Temperatura de trabalho: - 40 a 120 °C;

- Facilidade de usinagem;
- Baixo custo em relação a outros aplicativos;
- Flamabilidade (auto-extinguível);
- Não acumula energia estática;
- Boa resistência ao desgaste;
- Boa resistência química;
- Autolubrificante;
- Excelente isolante térmico;
- Amortecedor de vibrações e pesos;
- Bom acabamento de peça usinada;
- Boa dureza comparada aos demais plásticos;
- Elevada resistência ao corte;
- Pode ser aditivado (ALBUQUERQUE, 2000 p. 41).

Limitações de aplicação

- Absorve umidade (não indicado para peças de tolerâncias apertadas);
- Não resistente às temperaturas acima de 130 °C;
- Sofre ataque do ultravioleta e ozônio;
- Não deve trabalhar em contato com o cobre e o alumínio, pois poderá provocar o desgaste destes materiais;
- Relativa toxicidade quando em contato com carnes cruas e sangue (ALBUQUERQUE, 2000 p. 41).

2.1.4.4 Aplicações

As poliamidas têm aplicações em praticamente todos os setores industriais, destacando-se os ramos de autopeças, eletrodomésticos, componentes industriais diversos e embalagens flexíveis. Os principais produtos são componentes mecânicos para funcionar em altas temperaturas e resistir aos hidrocarbonetos e solventes, componentes elétricos submetidos às altas temperaturas, mancais, engrenagens, parafusos, polias, buchas, roletes, roldanas, batentes, chapas, guias, calços, rodas, roscas sem fim, sapatas, canecas transportadoras, anéis de vedação, gaxetas, placas deslizantes, cremalheiras, chavetas, superfície de mesa, cabos, revestimentos para fios e cabos, linha de pesca, fibras e monofilamentos (ALBUQUERQUE, 2000 p. 38, 226-227, 230, 231, CALLISTER JÚNIOR, 2008, p. 400, MARINHO, 2005, p. 230, SMITH, 1998, p. 376-377).

2.2 MATERIAIS COMPÓSITOS

O desenvolvimento das civilizações foi registrado muitas vezes pela evolução do homem na utilização dos materiais. Apesar de não se ter certeza da data do início do uso de materiais compósitos, dados históricos relatam que no antigo Egito as construções eram feitas com tijolos de barro reforçados com fibras vegetais.

O desenvolvimento industrial do século XIX e do início do século XX ocorreu com materiais com pouca melhoria. Com a evolução tecnológica observou-se que a maioria dos materiais tradicionais estava em seu limite de desempenho. A evolução demandou cada vez mais materiais com propriedades que não podiam ser atendidas pelas ligas metálicas, pelos materiais cerâmicos e materiais poliméricos convencionais, forçando assim o surgimento de materiais com propriedades diferenciadas, desenvolvidos com características específicas para cada necessidade tecnológica.

Por exemplo, as combinações de propriedades comumente almejadas para materiais estruturais são: baixa densidade, alta resistência à tração, flexão, abrasão, impacto, corrosão e alta rigidez, uma combinação de propriedades que é improvável se não pensar nos compósitos. Os exemplos mais clássicos de aplicações de materiais compósitos estão na indústria aeroespacial, subaquáticas e de transporte (CALLISTER JÚNIOR, 2008, p. 423, MARINHO, 2005, p. 409-410).

A definição de o que é um material compósito ainda não é completamente aceita. A palavra compósito deriva de composto, que significa qualquer coisa formada por partes (ou constituintes) diferentes. No entanto, quando analisada, se tem grande dificuldade para definir se o material é um compósito ou não. Esta incerteza está relacionada nas questões dimensionais. Em escala atômica, algumas ligas metálicas e alguns materiais poliméricos podem ser considerados compósitos, pois são constituídos de conjuntos atômicos diferentes. Na escala de grão (na ordem de 10^{-4} a 10^{-2} cm), uma liga metálica como o aço carbono, formado por ferrita e perlita, pode ser considerado um material compósito. Na escala da microestrutura (maior de 10^{-2} cm), um plástico reforçado com fibra de vidro, onde as fibras são facilmente vistas a olho nu, também pode ser considerado um material compósito.

De maneira geral, na área de engenharia um compósito é entendido como um material onde os constituintes se diferenciam na escala da microestrutura (grão), ou de preferência na macroestrutura (SMITH, 1998, p. 767).

Para Smith (1998, p.768),

Um material compósito é formado por uma mistura ou combinação de dois ou mais micro ou macro constituintes que diferem na forma e na composição química e que, na sua essência, são insolúveis uns nos outros.

Callister Junior (2008 p. 423) ao falar sobre os materiais compósitos afirma que

Um compósito é um material multifásico que é feito artificialmente, em contraste com um material que ocorre ou que se forma naturalmente. Além disso, as fases constituintes devem ser quimicamente diferentes e estar separadas por uma interface distinta. Dessa forma, a maioria das ligas metálicas e muitos cerâmicos não se enquadram nessa definição, pois as suas múltiplas fases são formadas como consequência de fenômenos naturais.

Marinucci (2011 p.22) define que

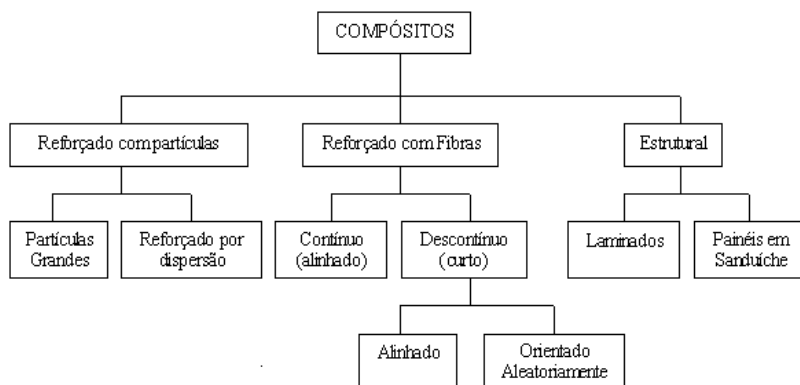
[...] compósito é o material que apresenta dois ou mais constituintes quimicamente diferentes que na escala macroscópica apresenta uma interface bem definida separando estes elementos constituintes. O material assim obtido pela associação desses diferentes materiais constituintes apresenta quase sempre melhores propriedades que a de seus elementos separadamente.

Com a combinação dos materiais na forma de compósitos, as faixas das propriedades são ampliadas, conseguindo então combinações de propriedades mais interessantes. De uma maneira geral, um compósito pode ser considerado como qualquer material multifásico que exibe uma proporção significativa das propriedades de todos os materiais que o constituem, de modo a obter um material com propriedades melhores que os mesmos individualmente (CALLISTER JÚNIOR, 2008, p. 423). De maneira geral, as propriedades dos compósitos resultarão das propriedades da fibra, propriedades da matriz, da força de interação entre as fases, do teor de fibra no compósito e da

orientação ou geometria das fibras no compósito (ABMACO, 2010, p. 241).

Existem vários tipos de compósitos, sendo que as fases podem ser metálicas, cerâmicas ou poliméricas. De maneira geral, os compósitos são classificados conforme o tipo de reforço, como é apresentado na Figura 6.

Figura 6 – Esquema de classificação para vários tipos de compósitos.



Fonte: CALLISTER JÚNIOR, 2008, p. 424.

Nos compósitos reforçados com partículas, a fase dispersa tem as dimensões das partículas, praticamente as mesmas em todas as direções. Nos reforçados com fibras, a fase dispersa possui geometria de uma fibra, ou seja, a razão entre comprimento e diâmetro é grande. Já os compósitos estruturais são combinações de compósitos e materiais homogêneos (CALLISTER JÚNIOR, 2008, p. 423-424).

Os polímeros puros apresentam propriedades mecânicas insuficientes para atenderem as exigências das aplicações em estruturas de engenharia, porém, apresenta outras vantagens, como a capacidade de se moldarem com extrema facilidade. No entanto, os polímeros quando reforçados com fibras podem alcançar propriedades mecânicas interessantes quando comparados com outros materiais de engenharia (ABMACO, 2010, p. 237).

2.2.1 Compósitos reforçados com partículas

Muitos materiais compósitos são constituídos por duas fases. A fase matriz é aquela em que o material é contínuo e envolve a segunda

fase, que é chamada de fase dispersa. As propriedades finais dos compósitos dependem de vários fatores, sendo que os principais são: as propriedades das fases constituintes, as quantidades relativas e a geometria da fase dispersa, a distribuição e orientação das partículas e também da adesão partícula/matriz.

Para a maioria destes compósitos, a fase reforço é mais dura e rígida que a matriz. As partículas de reforço tendem a restringir o movimento da fase matriz ao redor de cada partícula, onde transfere parte da tensão aplicada para as partículas que suportam assim parte da carga (CALLISTER JÚNIOR, 2008, p. 424).

Quando utilizado como reforço o material particulado, com todas as dimensões aproximadamente iguais, o compósito comporta-se como um material isotrópico.

2.2.2 Compósitos reforçados com fibras

Os compósitos mais importantes tecnologicamente são aqueles onde a fase dispersa está na forma de fibra. Normalmente, os principais objetivos no projeto de compósitos reforçados com fibras é elevar a resistência e/ou rigidez com o menor peso específico possível. Essas características são expressas pela resistência específica (que é a razão entre o limite de resistência a tração e o peso específico) e módulo específico (que é a razão entre o módulo de elasticidade e o peso específico) (CALLISTER JÚNIOR, 2008, p. 428).

Os compósitos reforçados com fibras são subdivididos em duas categorias: fibras longas (contínuas) e fibras curtas (descontínuas). De maneira geral, fibras curtas são aquelas que apresentarem comprimento inferior a 50 mm, e as contínuas acima de 50 mm (CHEREMISINOFF, 1997, p. 811).

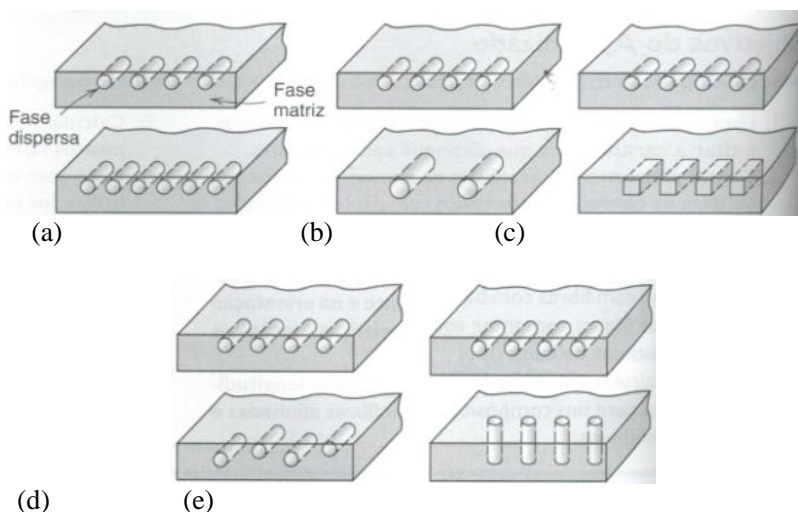
A produção de compósitos de matriz polimérica com fibras curtas apresenta várias características interessantes, como a facilidade e baixo custo de processamento e a possibilidade de produção de peças complexas, diferentemente de quando se utiliza as fibras contínuas (CHEREMISINOFF, 1997, p. 811).

Normalmente, as fibras curtas não apresentam orientação definida, e são denominados compósitos com fibras descontínuas orientadas aleatoriamente. Compósitos que utilizam fibras curtas, as dimensões do reforço não são iguais, contudo, devido à distribuição aleatória das fibras na matriz, pode-se considerar tal compósito como tendo um comportamento próximo ao isotrópico, conhecido também de

quasi-isotrópico (MARINUCCI, 2011, p.22, 25, CALLISTER JÚNIOR, 2008, p. 434-435).

As propriedades finais dos compósitos reforçados com fibras dependem de vários fatores, sendo que os principais são: as propriedades das fases constituintes, as quantidades relativas e a geometria da fase dispersa, ou seja, forma, tamanho, distribuição e orientação das fibras e também da adesão fibra/matriz. A Figura 7 apresenta uma representação esquemática para melhor visualização (CALLISTER JÚNIOR, 2008, p. 423, MARINUCCI, 2011, p.22).

Figura 7 – Representações esquemáticas das diversas características geométricas e espaciais das partículas da fase dispersa: (a) concentração, (b) tamanho, (c) forma, (d) distribuição, (e) orientação.



Fonte: CALLISTER JÚNIOR, 2008, p. 424.

2.2.3 Fase matriz

Podem ser usados como matriz de materiais compósitos, tanto um metal, polímero ou cerâmica. Porém os dois primeiros são mais utilizados, pois normalmente se deseja ductilidade nos compostos. Nos compósitos de matriz cerâmica, geralmente o material de reforço é adicionado para melhorar a tenacidade à fratura (CALLISTER JÚNIOR, 2008, p. 436, MARINHO, 2005, p. 410).

A fase matriz tem várias funções nos compósitos reforçados com fibras. A mais importante delas é de unir as fibras umas às outras, onde atua como um meio, e por meio deste distribui às fibras uma tensão externa que é aplicada, onde apenas uma proporção muito pequena desta carga é suportada pela fase matriz. Para se ter um compósito com boas propriedades, o material da matriz deve ser dúctil e o módulo de elasticidade da fibra deve ser muito maior do que do material da matriz (ABMACO, 2010, p. 240, CALLISTER JÚNIOR, 2008, p. 436).

A segunda função da matriz é de proteger as fibras de danos superficiais devido à abrasão mecânica e/ou reações com o ambiente, os quais podem gerar defeitos superficiais que poderão formar trincas e levar o material à fratura em baixos níveis de tensão (ABMACO, 2010, p. 240, CALLISTER JÚNIOR, 2008, p. 436).

A terceira e última principal função da matriz é deixar as fibras relativamente afastadas, evitando a propagação de trincas frágeis de uma fibra para outra, resultando em falha inesperada. Mesmo que algumas fibras individualmente falhem, a fratura do compósito não ocorrerá, antes que um grande número de fibras adjacentes tenha falhado. Este efeito ocorre devido a sua plasticidade e relativa baixa dureza (ABMACO, 2010, p. 240, CALLISTER JÚNIOR, 2008, p. 436).

Principalmente nos compósitos de matriz polimérica, geralmente é em função da matriz que é definida a temperatura máxima de trabalho, pois normalmente é a matriz que sofre primeiro algum tipo de alteração significativa em função do aumento da temperatura, e não a fibra (CALLISTER JÚNIOR, 2008, p. 436).

Geralmente, para a fabricação de compósitos estruturais, as matrizes utilizadas são as termofixas, como as resinas epóxi, poliéster, fenólica e viniléster. Já para componentes que necessitam de grande escala de produção e menores exigências de propriedades, as resinas termoplásticas são mais utilizadas, como as poliamidas (MARINUCCI, 2011, p.23).

2.2.4 Fase fibra

As fibras são caracterizadas por possuírem resistência a ruptura e módulo de elasticidade muito maiores que o mesmo material sem ser transformado em fibra. Por exemplo, numa fibra de vidro a resistência à ruptura pode ser até 500 vezes maior que um bloco do mesmo vidro. Este melhoramento é devido à eliminação de defeitos de superfície (MARINHO, 2005, p. 411).

Para a fabricação das fibras, o material é submetido a um processo de estiramento que provoca uma diminuição da seção reta, e consequentemente o aumento da superfície do fio, eliminando os defeitos que enfraquecem o mesmo. Os filamentos estirados possuem uma relação entre comprimento e diâmetro de pelo menos 100:1. No caso das fibras orgânicas, o estiramento provoca um alinhamento, orientando a estrutura molecular. O polímero termoplástico pode ser amorfo ou semicristalino, e o estiramento para a obtenção da fibra provoca um alinhamento paralelo ao sentido de aplicação da carga, formando assim uma estrutura anisotrópica (CALLISTER JÚNIOR, 2008, p. 403, MARINHO, 2005, p. 411).

A maioria das fibras poliméricas comerciais é empregada na indústria têxtil. Além destas, as fibras de vidro, aramidas e carbono são utilizadas na produção de materiais compósitos. O peso molecular dos materiais das fibras deve ser relativamente alto para que o material fundido possa resistir ao processo de estiramento. É importante que o polímero seja altamente cristalino, pois isso eleva o limite de resistência à tração. É fundamental observar e controlar algumas propriedades para que as condições de uso não danifiquem facilmente o produto. Como exemplo comparativo, pode-se citar a necessidade das fibras para tecido de ter uma boa resistência química para suportar os produtos usados na lavagem das roupas (CALLISTER JÚNIOR, 2008, p. 404).

As propriedades mecânicas no sentido longitudinal das cadeias são controladas, e sua maior parte, pelas ligações covalentes das cadeias moleculares, enquanto perpendicularmente são as ligações secundárias que são mais importantes. Quanto maior for o estiramento, mais anisotrópica será a fibra, aumentando assim a resistência a tração e módulo de elasticidade. Para as fibras de reforço, as propriedades mais desejadas são um alto módulo de elasticidade, alta resistência a ruptura e baixa densidade (MARINHO, 2005, p. 412).

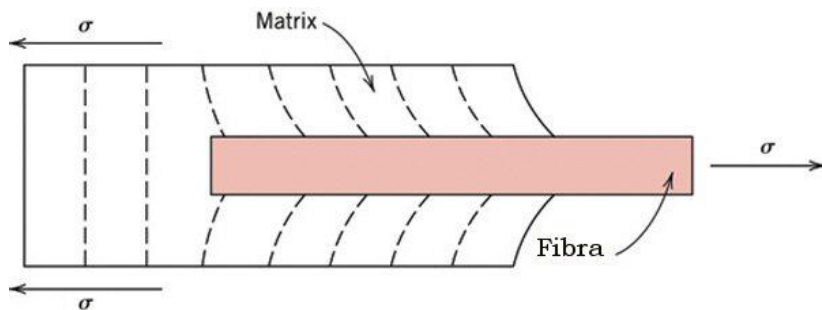
No caso do uso de fibras para a fabricação de materiais compósitos, as fibras também são chamadas de material de reforço, visto que são as fibras que são responsáveis para conferir as propriedades de resistência mecânica e rigidez (ABMACO, 2010, p. 237).

2.2.4.1 Influência do comprimento da fibra

As propriedades de um compósito reforçado com fibras não dependem somente das propriedades das fases, mas também da capacidade pelo qual uma carga aplicada é transmitida da matriz para as

fibras. A força de ligação interfacial é um fator importante para a eficácia dessa transmissão de carga. A transmissão de carga da matriz para a fibra gera um padrão de deformação na matriz devido às diferenças acentuadas das propriedades mecânicas das fases, Figura 8. Estas deformações em escala microscópica provocam deslocamentos axiais desiguais, produzindo deformações cisalhantes nos planos paralelos aos eixos dos elementos de reforço, embora em nível macroscópico o compósito se deforme homogeneamente. As deformações cisalhantes são os meios pelos quais a carga aplicada no material é distribuída da matriz para as fibras (ABMACO, 2010, p. 240, CALLISTER JÚNIOR, 2008, p. 428, MARINUCCI, 2011, p.83).

Figura 8 – Padrão de deformação na matriz que está envolvendo uma fibra submetida a uma carga de tração.



Fonte: CALLISTER JÚNIOR, 2008, p. 428.

Para que a fibra proporcione um efetivo aumento de resistência e de rigidez, quando incorporada em um material compósito, é necessário que a mesma tenha um comprimento mínimo, conhecido como comprimento crítico (l_c), e este depende do diâmetro da fibra (d), de sua resistência máxima (ou limite de resistência à tração) (σ_f), da resistência da ligação fibra-matriz (ou da tensão de escoamento ao cisalhamento da matriz, o que for menor) (τ_c), segundo a seguinte equação:

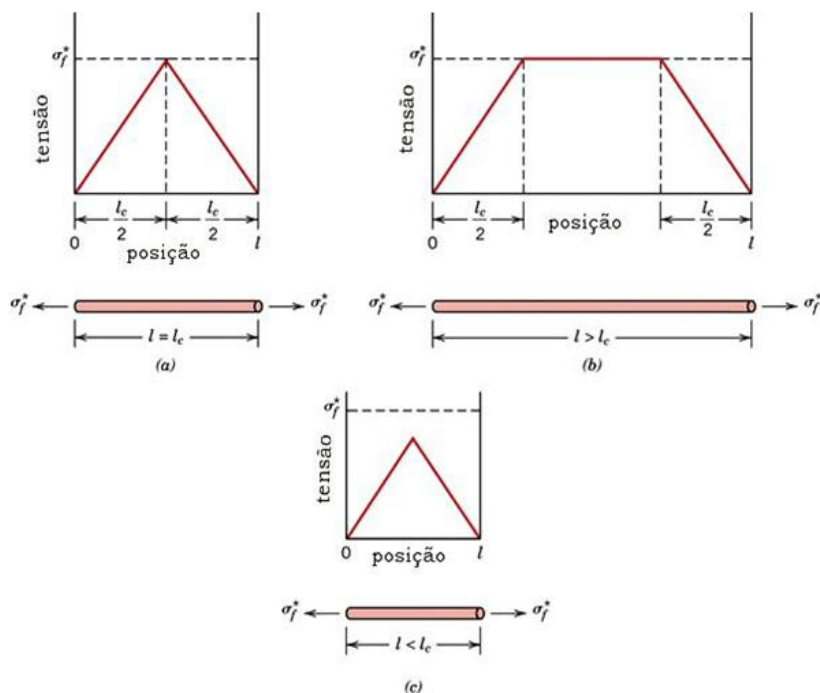
$$l_c = \frac{\sigma_f d}{2\tau_c} \quad \text{Equação 1}$$

A ordem de grandeza do comprimento crítico, para muitas combinações de matriz-fibra de vidro e matriz-fibra de carbono, é de um mm, o que significa estar entre 20 a 150 vezes o diâmetro da fibra (CALLISTER JÚNIOR, 2008, p. 428).

De maneira geral, as propriedades mecânicas aumentam significativamente com o aumento do comprimento das fibras, porém, existem limites, que acima destes as fibras não conseguem ser incorporadas satisfatoriamente no polímero. Na maioria das vezes, os processos de incorporação das fibras em termoplásticos pelo processo de extrusão, o comprimento das fibras são reduzidos de quatro mm (comprimento normalmente fornecido) para até menos de um mm, devido às forças de cisalhamento geradas por este processo (ABMACO, 2010, p. 261).

Para ilustrar o efeito do comprimento da fibra de reforço comparado ao comprimento crítico da fibra, a Figura 9 mostra os perfis de tensão-posição para três situações distintas.

Figura 9 – Perfis tensão-posição quando o comprimento da fibra l é (a) igual ao comprimento crítico l_c , (b) maior do que o comprimento crítico e (c) menor do que o comprimento crítico, para um compósito reforçado com fibras que está submetido a uma tensão de tração igual ao limite de resistência à tração da fibra σ_f^* .



Fonte: CALLISTER JÚNIOR, 2008, p. 429.

No primeiro caso (a), o comprimento da fibra é exatamente igual ao comprimento crítico ($l = l_c$), onde resulta que a carga máxima na fibra é atingida somente no centro da fibra. Para a segunda situação (b), o comprimento da fibra é maior que o comprimento crítico ($l > l_c$), e conforme o comprimento da fibra aumenta, o reforço proporcionado pela fibra é mais efetivo, quando a tensão aplicada é igual à resistência da fibra. Já para os casos em que o comprimento da fibra é menor que o comprimento crítico ($l < l_c$), situação (c), a resistência da fibra não é utilizada por completo, pois o máximo de transferência de carga é limitado em função das fibras serem muito curtas (CALLISTER JÚNIOR, 2008, p. 428).

As fibras também são consideradas contínuas quando o comprimento da fibra é muito maior que o comprimento crítico ($l \gg l_c$), normalmente $l > 15l_c$, e para valores menores que estes são chamados de reforços de fibras descontínuas ou curtas. Para fibras curtas com comprimentos significativamente menores que o comprimento crítico, a matriz se deforma ao redor da fibra, e considera-se que não existe qualquer transferência de tensão, existindo apenas um pequeno reforço devido à fibra. Então, para que o compósito tenha uma melhora muito grande em sua resistência, é necessário que as fibras sejam do tipo contínua (CALLISTER JÚNIOR, 2008, p. 429).

O diâmetro da fibra, em alguns termoplásticos, tem influência na resistência à tração e ao impacto. As poliamidas são exemplo de polímeros que são sensíveis a variação do diâmetro da fibra, onde tanto a resistência à tração quanto a resistência ao impacto diminuem com o aumento do diâmetro da fibra (ABMACO, 2010, p. 262).

2.2.4.2 Influência da orientação e da concentração das fibras

Como mencionado, o arranjo ou orientação das fibras umas em relação às outras, a concentração e sua distribuição (detalhes na Figura 7) gera influências significativas na resistência e em outras propriedades dos compósitos reforçados por fibras. Com relação à orientação, duas situações extremas são possíveis. Primeira, quando orientadas paralelamente ao eixo longitudinal das fibras, e segundo, quando totalmente aleatório. Normalmente as fibras contínuas são alinhadas, enquanto as fibras curtas podem estar alinhadas, orientadas aleatoriamente ou parcialmente orientadas. De maneira geral, as melhores propriedades dos compósitos são alcançadas quando a distribuição das fibras é uniforme (CALLISTER JÚNIOR, 2008, p. 429).

2.2.4.3 Fibras de vidro

As fibras de vidro são as mais antigas e mais utilizadas como reforços para matrizes de base poliméricas. São empregadas para obter compósitos estruturais e componentes moldados (SMITH, 1998, p. 768).

As fibras de vidro começaram a ser usadas como reforço na década de 1940, e tiveram grande aceitação devido ao seu baixo custo e espessura, que possibilitava a fabricação de malhas trançadas. Porém, seu comportamento é frágil, com ruptura súbita e sem deformação permanente. Estas fibras apresentam comportamento elástico linear em uma faixa estreita de deformação, podendo romper-se após longos períodos submetidos à carga. Este tipo de fadiga estática ocorre devido à formação de microfissuras em sua superfície. Este fenômeno pode ser acelerado na presença de água ou ambiente corrosivo (MARINHO, 2005, p. 413).

No mercado, existem muitos tipos de fibras de vidro, que são constituídas de sílica combinada com outros elementos. Dependendo da necessidade de aplicação, as fibras são desenvolvidas com propriedades específicas, em função da alteração das estruturas químicas. Por exemplo, as fibras do tipo D, que são transparentes às ondas eletromagnéticas, as do tipo C, que contém chumbo e são mais resistentes à corrosão, aplicadas como reforço de cimento. As fibras tipo R (ou S em inglês) são usadas quando as solicitações mecânicas e térmicas são maiores e são bastante utilizadas. O tipo R (S) tem uma razão resistência/peso mais elevada e é mais caro que o tipo E, sendo geralmente usado em aplicações militares e aeroespaciais. A resistência à tração do vidro tipo R (S) é superior a 4,4 GPa, e seu módulo de elasticidade é de 85,4 GPa, aproximadamente. Sua composição é 65 % SiO_2 , 25 % Al_2O_3 e 10 % MgO (MARINHO, 2005, p. 412, SMITH, 1998, p. 768-770).

No entanto, a maior parte dos compósitos utiliza fibras do tipo E, desenvolvidas inicialmente para aplicações elétricas, porém, é muito usado em compósitos devido seu baixo custo aliado às excelentes propriedades mecânicas proporcionadas ao compósito. Basicamente é um vidro boro-silicato, alumínio e cálcio, isento ou com baixos teores de sódio e potássio. A composição básica do vidro tipo E é 52-56 % SiO_2 , 12-16 % Al_2O_3 , 16-25 % CaO e 8-13 % B_2O_3 . Apresenta uma resistência à tração na ordem de 3,4 GPa e um módulo de elasticidade de 72,3 GPa aproximadamente (ABMACO, 2010, p. 243, MARINHO, 2005, p. 412, SMITH, 1998, p. 768).

Para melhor visualização, seguem na Tabela 1 os principais tipos de fibra de vidro e propriedades.

Tabela 1 – Principais fibras de vidro existentes no mercado.

TIPO	E	R (S)	D	L	M
Densidade (g/cm ³)	2,54	2,49	2,16	4,30	2,89
Resistência a 20 °C - σ (GPa)	3,50	4,65	2,45	1,68	3,50
Módulo a 20 °C E - (GPa)	73,50	86,50	52,50	51,00	111,00
Deformação - γ (%)	4,50	5,30	4,50	3,20	3,10

Fonte: MARINHO, 2005, p. 413.

Para atender aplicações onde as fibras de vidro necessitam de melhor desempenho quanto à resistência química, foram desenvolvidos novos tipo de fibra. A E-CR (E – *corrosion resistant*) alia a conhecida resistência mecânica e elétrica do vidro E com a resistência a corrosão ácida, e a AR (*alkali resistant*) resistente à ambientes alcalinos, como soluções de hidróxido de sódio, e tem a adição de 16 % de óxido de zircônia. Um exemplo de aplicação da fibra do tipo AR é como reforço em concreto com cimento Portland, que apresenta pH igual a 13 (MARINUCCI, 2011, p.66, OWENS, 2012, p. 1).

As fibras de vidro são produzidas pelo estiramento do vidro fundido a uma temperatura de aproximadamente 550 °C por uma fieira de platina de normalmente 204 orifícios de saída com diâmetro entre um e dois mm a uma velocidade na faixa de 250 m/s. Após o vidro sair da fieira os filamentos são estirados por um conjunto de rolos, provocando uma redução no diâmetro da fibra, que dependendo da aplicação fica na faixa de 5 a 25 μ m (MARINHO, 2005, p. 412).

Após o vidro passar pela fieira, os filamentos altamente viscosos são solidificados por resfriamento e recebem um tratamento superficial chamado de ensimagem, que é feito por uma emulsão aquosa que contém agentes de ligação, formadores de filme, agentes antiestáticos, lubrificante e outros. A ensimagem confere à fibra flexibilidade, compatibilidade com a matriz polimérica e proteção superficial (MARINUCCI, 2011, p.65).

Em função de o vidro ser um material frágil, e sua resistência a ruptura ser determinada pela presença de irregularidades e existência de microfissuras na superfície devido à abrasão ocasionada pelo contato entre as fibras, as fibras recebem no final do processamento, um revestimento protetor que depende do tipo de aplicação da fibra (MARINHO, 2005, p. 413).

As fibras de vidro apresentam boas propriedades elásticas como as apresentadas na Tabela 1 e um baixo custo, o que as tornam competitivas com os metais não-ferrosos, como por exemplo, o alumínio, e apresentam a melhor relação custo/benefício entre os reforços oferecidos para a fabricação de compósitos poliméricos. De maneira geral, fibras para a fabricação de compósitos poliméricos é disposta como sendo a união de milhares de monofilamentos contínuos, orientados numa só direção e unidos por um aglomerante (MARINUCCI, 2011, p.64-65, 75).

As fibras de vidro são comercializadas de diversas formas em função da utilização final, *rovings* diretos, tecidos costurados, tecidos tramados, *rovings* de corte, mantas de fibras picadas, mantas de filamentos contínuos e fibras picadas. As fibras picadas são utilizadas para reforçar resinas de polímeros termofixos e termoplásticos. Este tipo de fibra é normalmente incorporado nos polímeros termoplásticos pelo processo de extrusão, juntamente com os demais aditivos, quando necessário. Além do aumento na resistência mecânica, as fibras de vidro picadas proporcionam as seguintes vantagens às peças: maior resistência ao calor, melhores propriedades dielétricas, maior estabilidade dimensional e maior resistência à fadiga (ABMACO, 2010, p. 259-261).

2.2.5 Interface fibra-matriz

A adesão interfacial entre a matriz e a fibra é uma variável muito significativa para a obtenção de um compósito com propriedades melhoradas. Atualmente a adesão interfacial não está baseada somente nas interações físicas e químicas reais entre reforço e matriz, mas também a estrutura e as propriedades tanto do reforço quanto da matriz na região próxima à interface (CHAWLA, 1998, LEVY, 2006).

Apesar dos conhecimentos a respeito da região de interface não serem completos, muitos estudos apontam a aplicação de tratamentos superficiais para modificação química e estrutural das superfícies, buscando melhorar o molhamento e a proteção do reforço, para então proporcionar um melhor desempenho nas propriedades do composto (CHAWLA, 1998, LEVY, 2006).

Em função da diferença significativa nas propriedades elásticas dos constituintes do compósito, caberá a interface entre os dois materiais constituir estes comportamentos. A ligação de interface entre a matriz e o reforço deve ser a maior possível, de modo que a matriz seja capaz de fazer ligação mecânica e química com o reforço. Para que esta ligação seja o mais forte possível, deve haver compatibilidade química

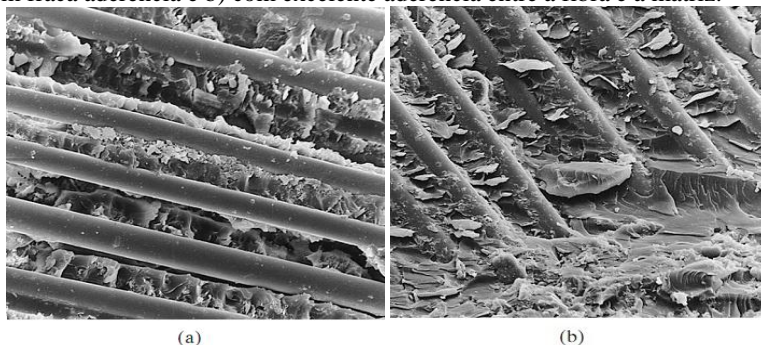
(resultante da presença de grupos funcionais na superfície da fibra com afinidade com a matriz polimérica) entre as fases para que não ocorram reações indesejáveis na interface entre ambos. (MARINUCCI, 2011, p.79, MARINHO, 2005, p. 410).

Além do efeito da compatibilidade química ser muito importante, o efeito da contração da matriz durante o resfriamento, criando forças compressivas radiais, são significativas devido às forças de atrito entre os materiais.

A força de ligação entre a matriz e a fibra é um critério muito importante para a seleção dos materiais (fibra-matriz) dos compósitos, uma vez que a resistência final do material dependerá muito desta adesão superficial (CHAWLA, 1998, LEVY, 2006, CALLISTER JÚNIOR, 2008, p. 436).

A Figura 10 ilustra a qualidade da adesão superficial entre a fibra e a matriz. A Figura 10a apresenta uma micrografia de um material compósito onde a aderência entre a matriz e a fibra é muito ruim, pois se observa que muitas partes da interface sequer apresentam contato. Já na Figura 10b, a aderência é muito boa, onde pode-se observar a forte ligação e contato entre a fibra e a matriz.

Figura 10 – Micrografias de um material compósito reforçado com fibras. a) com fraca aderência e b) com excelente aderência entre a fibra e a matriz.



Se a interface apresentar ótima adesão entre fibra/matriz, ao analisar a fratura ocorre elevada porcentagem de fibras fraturadas, provocando o mínimo de arrancamento de fibras da matriz, alcançando assim elevada resistência longitudinal (MARINUCCI, 2011, p.89).

Segundo MARINUCCI 2011, um engano pode ser cometido ao supor que uma excelente adesão da fibra à matriz é necessária para garantir uma elevada rigidez do material. A rigidez, por meio do módulo

de elasticidade, é uma propriedade associada às deformações, de modo que um compósito com elevado módulo de elasticidade terá pequena deformação. Já uma boa adesão está associada à transferência de carga da matriz para a fibra, e a análise da interface colabora para essa avaliação (MARINUCCI, 2011, p. 90).

Pesquisas estão sendo realizadas desde 1990, onde o conceito de interface, como sendo uma região de contorno bidimensional entre a matriz e a fibra está ultrapassado. Atualmente se estuda esta região como uma interfase, ou seja, uma nova fase formada entre a matriz e o reforço, sendo observada de forma tridimensional. Por definição, a interfase existe em algum ponto no reforço onde as propriedades começam a alterar, passando pela interface real reforço-matriz até a matriz. Esta região de interfase pode conter vários componentes com efeitos conhecidos ou não. Por exemplo, a superfície do reforço pode ter uma morfologia ou uma composição química diferente do reforço e da matriz. Esta variação pode ocorrer devido a vários fatores como: adsorção de substâncias, impurezas, tratamentos químicos, porosidades, etc., e os efeitos poderão ser os mais variados, melhorando ou piorando a adesão superficial (CHAWLA, 1998, LEVY, 2006).

No entanto, já há conhecimento suficiente para que a interfase possa ser projetada, ou seja, realizar tratamentos de superfície (como o uso de agentes de acoplamento) para melhorar a compatibilidade química e o molhamento, com o intuito de produzir uma região de interfase que seja benéfica para o desempenho do compósito (CHAWLA, 1998, LEVY, 2006).

Com o aumento significativo da produção dos materiais compósitos, e em função da busca de propriedades cada vez melhores, muitos estudos são realizados para melhor compreender o comportamento deste tipo de material. No entanto, ainda não existe um método normalizado que permite obter a resistência da adesão no acoplamento interfacial fibra/matriz. Isto ocorre devido às dificuldades de se estabelecer na prática se as falhas ocorrem na interface ou não. No entanto, os estudos apontam três possibilidades ou modos de falha para esta situação: falha adesiva entre as matérias-primas constituintes, provocando a fratura na região da interface, falha coesiva resultando na fratura da resina junto à interface e falha coesiva resultando na fratura da fibra junto à interface (MARINUCCI, 2011, p.79-80).

2.2.6 Compósito polimérico reforçado com fibra de vidro

O emprego da fibra de vidro como um material de reforço surgiu a partir da década de 1940 principalmente em função das necessidades da segunda Guerra Mundial. O uso desta fibra como elemento de reforço dominou as primeiras décadas do desenvolvimento de materiais compósitos, e apenas nas últimas décadas surgiram novos tipos de fibras que apresentaram perspectivas de substituir as fibras de vidro com maior desempenho, tanto em materiais termoplásticos como em materiais termorrígidos (SMITH, 1998).

O uso das fibras como reforço de materiais poliméricos é recomendado, pois agregam características de elevada relação de resistência mecânica e de peso, propriedades térmicas atrativas, melhora na estabilidade dimensional, excelente resistência à corrosão entre outras, tudo com baixo custo (SMITH, 1998).

A produção de peças poliméricas reforçadas com fibras de vidro oferece a oportunidade de substituir peças metálicas em inúmeras aplicações em muitos ramos de atividade. Além das excelentes propriedades alcançadas com este tipo de material, os compósitos reforçados com fibras possibilitam a fabricação de peças complexas com alta produtividade e custo relativamente baixo e baixo consumo energético, tornando-o também ambientalmente mais adequado. Com relação à preservação ambiental, os compósitos com matriz de resinas termoplásticas são mais interessantes por serem recicladas, quando comparadas às resinas termofixas (BERNASCONI, 2007, p. 711).

2.2.6.1 Aplicações

Os compósitos termoplásticos reforçados com fibra de vidro possuem uma gama de aplicação bastante grande, com destaque aos segmentos: transporte (carcaças de automóveis e caminhões, componentes para ônibus, tratores, motocicletas e até veículos espaciais), construção (elementos estruturais, pisos, painéis, fôrmas), esporte (varas de pesca, arcos e flechas, tacos de golfe, bastões, varas, raquetes, esquis, capacetes), entre outros segmentos e aplicações como pás de ventiladores de motores, travões e reservatórios de óleo de motores, revestimentos de válvulas e caixas de colunas de direção de motores (SMITH, 1998, p. 377).

2.2.7 Nanocompósitos

As primeiras pesquisas realizadas em nanocompósitos de polímero/nanoargila ocorreram no final da década de 80 pela Toyota, utilizando a poliamida 6 e nanoargilas organofílicas. Em pouco tempo esta tecnologia já atraía a atenção do meio científico, em função do bom desempenho deste tipo de material nas propriedades mecânicas, químicas e térmicas quando comparados aos compósitos tradicionais (ANADÃO, 2012, p.13).

Atualmente, muitos desenvolvimentos estão sendo realizados empregando diferentes tipos de polímeros e de nanoargilas. Suas aplicações já são significativas em vários ramos da indústria, com destaque na produção de peças para a indústria automobilística.

O compósito polímero/nanoargila possibilitou o atendimento das exigências até então não alcançadas por polímeros convencionais. As principais propriedades que são melhoradas são: resistência ao impacto, rigidez, estabilidade térmica, resistência química, resistência à chama e menor permeação de gases (ANADÃO, 2012, p.13).

Segundo Paiva (2006, p. 136), os nanocompósitos constituem uma classe de materiais formados por híbridos de materiais orgânicos e inorgânicos, onde a fase inorgânica nanométrica está dispersa em uma matriz polimérica.

Outra definição semelhante é aceita, sendo os nanocompósitos materiais em que pelo menos um dos componentes tem dimensões nanométricas. Da mesma forma que os compósitos tradicionais, um dos componentes é a matriz na qual as partículas do segundo componente se encontram dispersas (COELHO, 2010, p. 13).

O início da utilização em larga escala de nanocompósitos se deu em 1988 pela Toyota quando utilizou a poliamida 6 reforçada com 5 % em massa de nanoargila. Nesta situação, a adição da nanoargila proporcionou o aumento de 40 % da tensão máxima, 68 % do módulo de elasticidade, 60 % da tensão máxima de flexão 126 % no módulo de flexão, com o aumento da temperatura de deflexão térmica de 65 °C para 145 °C (FERMINO, 2011, p. 17, PAIVA, 2006, p. 136.).

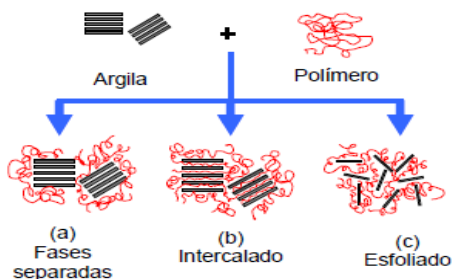
Os nanocompósitos se diferenciam dos demais compósitos não somente pelo simples fato de as partículas terem dimensões nanométricas, mas pelo fato das propriedades destes compósitos serem definidas por estas dimensões. Por exemplo, se uma nanoargila for simplesmente dispersa em uma matriz polimérica, esta irá atuar como uma carga normal. Porém, se a mesma nanoargila for adicionada e durante o processamento na extrusora ocorrer o efeito de esfoliamento, a

mesma nanoargila poderá atuar como um nanocompósito promovendo propriedades de reforço ou retardamento de chama, efeito de barreira, propriedades bactericidas, propriedades ópticas, etc., o que não é conseguido com a nanoargila simplesmente dispersa. Este efeito é alcançado até mesmo com percentuais de nanoargila abaixo dos 5% (FERMINO, 2011, p. 17-18, PAUL, 2008, p. 3187).

Quando as nanoargilas organofílicas são incorporadas aos polímeros, o reforço proporcionado pelas partículas da nanoargila está relacionado com a restrição da mobilidade das cadeias poliméricas que estão em contato com as partículas de nanoargila. Sendo assim, a melhoria das propriedades dos compósitos, tais como, resistência à tração e à flexão, compressão, fratura, impacto e módulo de elasticidade, têm sido relacionados com a dispersão das nanoargilas, com o grau de delaminação, com o fator de forma da nanoargila e as interações interfaciais polímero/nanoargila (FERMINO, 2011, p. 17-18).

Quando a nanoargila é dispersa na matriz polimérica, três tipos de estruturas poderão se formar: (a) estrutura de fase separada, tendo as mesmas propriedades dos compósitos convencionais, (b) estrutura intercalada, onde as cadeias poliméricas são intercaladas entre as camadas de nanoargila, conferindo propriedades superiores ao compósito convencional e (c) estrutura esfoliada, onde a nanoargila fica uniformemente dispersa na matriz polimérica, alcançando as melhores propriedades físicas e mecânicas como já citadas (FERMINO, 2011, p. 18-19). De maneira geral, podem-se representar os tipos de estruturas dos compósitos conforme a Figura 11.

Figura 11 – Estruturas dos nanocompósitos



Fonte: FERMINO, 2011, p. 19

A dispersão uniforme das cargas nanométricas gera grande área interfacial (entre as nanopartículas e o polímero) por unidade de volume.

Esta grande área interfacial basicamente é o que diferencia os compósitos poliméricos nanoestruturados dos compósitos tradicionais. Sendo assim, os nanocompósitos não podem ser entendidos por meio de simples regras que são aplicadas aos compósitos tradicionais (FERMINO, 2011, p. 21).

As interações entre a matriz polimérica e a nanoargila são muito importantes, pois influenciam diretamente nas propriedades dos nanocompósitos polímero-nanoargila. Neste tipo de material, o polímero orgânico está confinado entre as camadas inorgânicas da nanoargila. Para que de fato ocorra a formação de um nanocompósito, as forças de ligação entre o polímero e a nanoargila devem ser fortes, pois caso contrário haverá a formação apenas de um compósito formado por pequeníssimos agregados de nanoargila dispersos na matriz polimérica (ANADÃO, 2012, p.25).

Para a obtenção dos nanocompósitos, normalmente podem ser utilizados três métodos: intercalação por fusão, polimerização *in situ* e intercalação de polímero por solução (FERMINO, 2011, p. 22). A obtenção de nanocompósitos pelo método de intercalação por fusão consiste na mistura mecânica da nanoargila ao polímero durante o processamento no estado fundido. Havendo afinidade química entre a nanoargila e o polímero, as moléculas do polímero poderão se inserir entre as camadas da nanoargila e assim, formar nanocompósitos de estrutura intercalada ou esfoliada (FERMINO, 2011, p. 22).

Durante o processamento, o cisalhamento proporciona a dispersão da nanoargila, tornando equipamentos comuns de processamento de polímeros, como as extrusoras, equipamentos muito utilizados na preparação de nanocompósitos. Este método de produção de nanocompósito é o mais utilizado devido à facilidade e a não necessidade de solventes, resultando num baixo custo/benefício (FERMINO, 2011, p. 22). Paci et al., estudando os efeitos das condições de preparação de nanocompósito de PA 6 com Cloisite® 30B, concluíram que a esfoliação da nanoargila ocorre quando a mesma é incorporada ao polímero pelo mecanismo de cisalhamento, desde que a carga de nanoargila não seja muito elevada.

Os nanocompósitos de poliamida 6, tem apresentado bom desempenho mecânico e aumento significativo na temperatura de deflexão térmica (HDT) com incorporação de pequenas proporções de nanoargilas modificadas com surfactantes quaternários de amônio. Os cátions surfactantes presentes nas lamelas da nanoargila são polares e interagem com os grupos terminais da poliamida (NH₂) através da interação do tipo ligação de hidrogênio. Quando as nanoargilas

organofílicas são incorporadas ao polímero, o caráter de reforço que as partículas da nanoargila conferem à poliamida deve-se às restrições da mobilidade das cadeias poliméricas em contato com as partículas de nanoargila. Por outro lado, a resistência ao impacto diminui (OLIVEIRA, 2010, p. 35 -36).

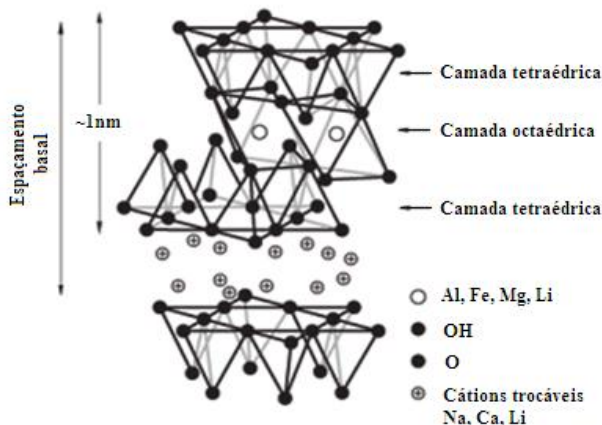
2.2.7.1 Nanoargila

As partículas minerais mais utilizadas para a produção de materiais nanocompósitos são as nanoargilas da classe das esmectítica, como a montmorilonita, saponita e hectorita. Estas partículas apresentam morfologia lamelar, com dimensões da ordem de um micrometro e espessura que se aproxima de um nanômetro (ANADÃO, 2012, p.22).

Esta classe de nanoargila é a mais utilizada por apresentar duas características importantes: primeiro, são obtidas diretamente da natureza, e por segundo estas nanoargilas têm uma estrutura lamelar, o que possibilita serem esfoliadas ou delaminadas (separação das camadas de nanoargila) tanto por processos químicos quanto por físicos. Outras características importantes são: apresenta elevada razão de aspecto (relação entre as dimensões da partícula, comprimento versus largura) tem alta resistência a solventes e estabilidade térmica necessária para os processos de polimerização e extrusão (ANADÃO, 2012, p.13, COELHO, 2010, p. 14, FERMINO, 2011, p. 18, PAIVA, 2006, p. 136).

Por sua vez, a montmorilonita é uma nanoargila que tem sua origem da erosão da cinza vulcânica. Apresenta resíduos de cristobalita, zeólito, biotita, quartzo, feldspato, zircônio e outros minerais que são normalmente encontrados em rochas vulcânicas, sendo necessário um processo de purificação como primeira etapa para preparação do nanocompósito. A montmorilonita pertence ao grupo estrutural dos filossilicatos 2:1, onde é formada por camadas estruturais composta por duas folhas tetraédricas de sílica, com uma folha central octaédrica de alumina, que se mantêm unidas por átomos de oxigênio comum a ambas as folhas que apresentam espessura de até um nanômetro e dimensões laterais que podem variar de 300 Å a vários micrometros (COELHO, 2010, p. 14, PAIVA, 2006, p. 136). A Figura 12 representa a estrutura dos filossilicatos.

Figura 12 – Estrutura dos Filossilicatos 2:1 mostrando duas camadas de silicato de alumínio com cátions sódio na galeria.



Fonte: COELHO, 2010, p. 15

As nanoargilas são apresentadas no formato de fibras ou placas, cujo fator de forma (relação entre o comprimento e a espessura) é alto e somente podem ser observados diretamente por microscopia eletrônica de transmissão - MET (OLIVEIRA, 2010, p. 26).

2.2.7.2 Cristalinidade dos nanocompósitos poliméricos

Assim como para os materiais poliméricos puros, a cristalinidade é um fator que interfere nas propriedades dos nanocompósitos. Conhecer o comportamento do polímero semicristalino em uma condição não isotérmica é de extrema importância tecnológica, pois se aproxima do processo real da produção industrial (LIU, 2002, 1383).

Liu 2002, ao analisar o comportamento de cristalização de um nanocompósito polimérico resfriado com diferentes taxas de resfriamento, observou através de calorimetria exploratória diferencial (DSC) e difração de raios X (DRX) que quanto maior a taxa de resfriamento menor o grau de cristalinidade obtido para a poliamida 6 (PA6), enquanto que para o nanocompósito de PA6 e montmorilonita, quanto maior a taxa de resfriamento, maior o grau de cristalinidade. Além disso, observou que a adição de montmorilonita acelera a cristalização, mas tem um efeito pequeno na temperatura inicial de cristalização. Liu completa que a origem e o mecanismo deste comportamento anormal ainda não estão esclarecidos.

De qualquer forma, Liu conclui que a nanoargila atua como agente de nucleação e acelera o processo de cristalização durante o resfriamento do material e que a inclusão deste material influencia no mecanismo de nucleação e de crescimento dos cristais de poliamida.

O grau de cristalinidade, e a organização das lamelas cristalinas dependem fortemente do método de processamento térmico, e as propriedades físicas e mecânicas dos polímeros semicristalinos são profundamente dependentes de sua cristalinidade e morfologia (LU, 2004, p. 8999).

2.2.7.3 Propriedades e caracterização de nanocompósito

Como já mencionado anteriormente, muitas propriedades dos polímeros são alteradas com a adição de nanoargilas para a formação dos nanocompósitos. Para entender melhor a influência da nanoargila nas propriedades, é fundamental estudar a morfologia do nanocompósito utilizando técnicas adequadas (ANADÃO, 2012, p. 39).

As principais técnicas de caracterização das estruturas dos nanocompósitos são a difração de raios X (DRX) e a microscopia eletrônica de transmissão (MET). A análise por MET permite a compreensão qualitativa da estrutura interna, distribuição das fases, e uma visão do defeito estrutural através da visualização direta complementando os resultados de análises de DRX.

Com a técnica de DRX é possível avaliar a estrutura da nanoargila após o processamento. Esta informação é muito importante, pois possibilita saber se a nanoargila foi esfoliada ou não durante o processamento, pois o DRX, em picos de baixo ângulo permite uma qualificação das mudanças no espaçamento interplanar (espaçamento basal). Se o difratograma do nanocompósito apresentar um pico em uma posição relativamente próxima ao pico da curva de difração de raios X da nanoargila, significa que houve a intercalação das cadeias poliméricas entre as lamelas da nanoargila (ANADÃO, 2012, p. 40, OLIVEIRA, 2010, p. 32).

No entanto, existem tipos de nanoargilas que não apresentam espaçamentos basais bem definidos, ocorrendo apenas alargamentos dos picos e baixas intensidades, dificultando assim os estudos. Mesmo os compósitos que contêm nanoargila que são facilmente detectadas por raios X, podem não possuir picos referente à nanoargila em seu difratograma, significando assim que não houve a intercalação das moléculas poliméricas (ANADÃO, 2012, p. 41).

O estudo da morfologia do nanocompósito é mais completo quando avaliado através de uma análise qualitativa pelo método de microscopia eletrônica de transmissão (MET) que apresenta a estrutura interna e a distribuição espacial das fases. A calorimetria exploratória diferencial (DSC) denota a mobilidade das cadeias poliméricas em função do aquecimento da amostra até a temperatura de transição vítrea (Tg). Devido à intercalação das cadeias poliméricas entre as camadas de nanoargila, os movimentos dos segmentos destas cadeias são restringidos e a Tg tende a aumentar com o aumento da porcentagem de intercalação (ANADÃO, 2012, p. 41-43).

Além destas técnicas, a ressonância magnética nuclear (RMN), a espectroscopia de infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) e a espectroscopia Raman são complementares para o estudo da morfologia dos nanocompósitos (ANADÃO, 2012, p. 41-42).

Para o estudo das propriedades térmicas do nanocompósito, é conveniente utilizar a técnica de termogravimetria/termogravimetria derivada (TG/DTG), onde é possível avaliar a estabilidade térmica do material no aquecimento da amostra, que em função do aumento da temperatura, ocorre a perda de massa devido à formação de produtos voláteis. A inclusão de nanoargila em matriz polimérica geralmente aumenta a estabilidade térmica por se tratar de um isolante térmico e de uma barreira física no transporte de produtos voláteis gerados pela decomposição. A maior estabilidade térmica também está relacionada com a diminuição da difusão das moléculas de oxigênio para o interior do nanocompósito devido à barreira formada pelas partículas da nanoargila. Este efeito também contribui para a redução da degradação oxidativa que é provocada pelo oxigênio (OLIVEIRA, 2010, p. 33).

Com isso, as temperaturas, inicial e final de decomposição, assim como a perda de massa, são significativamente melhoradas com a formação do nanocompósito. Estudos apontam que o uso de 4 % em massa de nanoargila em poliamida 11 provocou aumento na estabilidade térmica em 25 °C. Porém, com concentrações de nanoargila na faixa de 8 %, a temperatura de decomposição diminuiu de 5 a 10 °C, pois os sais presentes na nanoargila catalisavam a degradação (ANADÃO, 2012, p. 43-44).

As propriedades mecânicas são afetadas em função do tipo de estrutura obtida durante o processamento do nanocompósito, e estão relacionadas com a dispersão e as interações interfaciais polímero/nanoargila. Os nanocompósitos com percentual de nanoargila na ordem de 2 a 10 % podem apresentar melhorias significativas nas propriedades mecânicas, comparando com as propriedades dos

polímeros puros. A incorporação de baixos teores de nanoargila (2 a 10 % são considerados percentuais relativamente baixos) e é um fator importante, pois contribui para a produção de compósito menos denso e também preserva mais as propriedades da matriz, principalmente ductilidade e resistência ao impacto (OLIVEIRA, 2010, p. 33).

Um método comumente utilizado para avaliar as propriedades mecânicas dos nanocompósitos é o ensaio de tração. Um dos valores analisados é o módulo de Young ou módulo de elasticidade (E), que representa a rigidez do material em seu comportamento elástico linear. Normalmente o módulo de elasticidade aumenta em função do percentual de nanoargila do nanocompósito e também com maior espaçamento basal e maior proporção de esfoliação. Também são avaliados a tensão e o alongamento na ruptura (ANADÃO, 2012, p. 51).

Outra propriedade avaliada é a resistência ao impacto, onde esta diminui com o aumento do percentual de nanoargila, pois as camadas de nanoargila aumentam a dureza da matriz devido à restrição de mobilidade das moléculas poliméricas (ANADÃO, 2012, p. 51).

Para a resistência à flexão, poucos estudos foram realizados a fim de comparar polímero puro e nanocompósitos. Nesta avaliação, são estudados o módulo de flexão, a resistência a flexão e a distorção na ruptura. Estudos foram realizados com nanocompósito de poliuretano, que apresentou melhora na resistência a flexão com 3 % de nanoargila. Porém, com maiores concentrações de nanoargila as propriedades de flexão são prejudicadas devido à maior grau de aglomeração das partículas de nanoargila (ANADÃO, 2012, p. 52).

Sabe-se também que a cristalinidade dos polímeros influencia as propriedades dos polímeros. A formação dos cristais de um polímero semicristalino se dá em duas etapas: a nucleação e o crescimento do cristal. Quando nanoargila é adicionada aos polímeros, as partículas de nanoargila agem como agente de nucleação, modificando a taxa de crescimento linear, a taxa de cristalização total e o tamanho do cristal de acordo com o tipo de polímero (ANADÃO, 2012, p. 55). Estudos mostraram que as camadas de nanoargila montmorilonita organofílica aceleram a taxa de cristalização da poliamida 6 (ANADÃO, 2012, p. 56).

A incorporação de nanoargila em matriz polimérica altera o comportamento reológico do fundido. Por isso, é de fundamental importância estudar este assunto para conhecer melhor sua processabilidade e as relações de estruturas-propriedades. As propriedades reológicas dos nanocompósitos são afetadas

principalmente pelo tamanho, formato e características da superfície da partícula de nanoargila (ANADÃO, 2012, p. 58).

De maneira geral, a viscosidade aumenta com o aumento do percentual de nanoargila, porém, há casos que a viscosidade diminui quando comparado com o polímero puro.

2.2.7.4 Campo de aplicações dos nanocompósitos polímero/nanoargila

Segundo ANADÃO, 2012, p.107, aproximadamente 80 % dos nanocompósitos polímero/nanoargila são destinados às indústrias automotiva, aeronáutica e de embalagem.

A indústria de autopeças foi a primeira a utilizar este tipo de material, uma vez que estes nanocompósitos possuem propriedades capazes de substituir os metais, com a consequente redução do consumo de energia pelos veículos. Por exemplo, a GM foi a primeira indústria a utilizar peças produzidas com nanocompósitos, diminuindo um quilograma no peso dos veículos.

Estudos apontam que o largo emprego dos nanocompósitos na indústria de autopeças pode reduzir o consumo de até 1,5 bilhões de litros de gasolina, minimizando assim os impactos ambientais. As principais peças para veículos produzidas com nanocompósito são: frisos, estribos, pisos, painéis, maçanetas, retrovisor, partes do tanque de combustível, capa do motor, pára-choque, etc. (ANADÃO, 2012, p. 107-111).

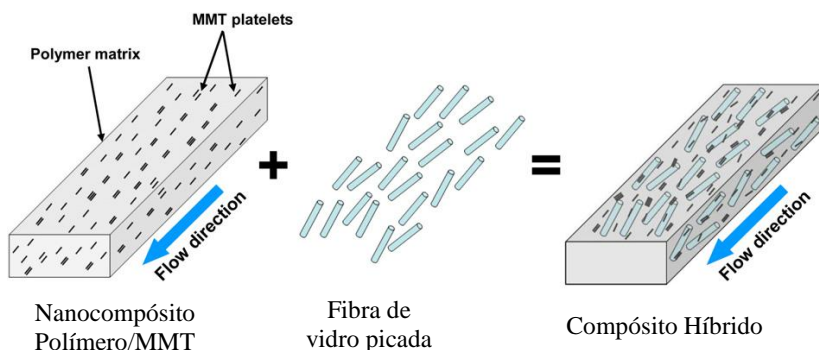
O bom desempenho de propriedade de barreira a oxigênio e a gás carbônico, aumento da resistência ao rasgo e controle de umidade, motivou o uso de nanocompósito para aplicações em embalagens para alimentos como refrigerantes, bebidas alcoólicas, carne e queijos, etc., por exemplo, num estudo onde foram adicionados 5 % de um nanocompósito às garrafas de PET aumentou em 6 meses a validade do produto e diminuiu significativamente a perda de dióxido de carbono (ANADÃO, 2012, p. 108).

2.2.8 Compósito poliamida/fibra de vidro/nanoargila

Os compósitos de base polimérica carregados com fibra de vidro e nanoargilas, também conhecidos como compósito híbrido, podem ser analisados de duas formas. Como sendo uma matriz polimérica que contém dois tipos de cargas em escalas diferentes: a fibra de vidro na escala micrométrica e a nanoargila em escala nanométrica. A segunda forma é considerando a matriz como sendo um nanocompósito de

polímero e nanoargila carregado com fibras de vidro (CHEREMISINOFF, 1997, p. 812, CLIFFORD et al, 2010, p. 535, YOO et al, 2011, p. 180). A Figura 13 representa um nanocompósito carregado com fibras de vidro curta. Os autores demonstraram também o direcionamento das fibras de vidro devido ao efeito do fluxo do material durante o processamento (YOO et al, 2011, p. 180).

Figura 13 – Representação de um composto híbrido com base em um nanocompósito de polímero/nanoargila e fibras de vidro curtas.



Fonte: YOO et al, 2011, p. 181.

Recentemente, muitos estudos têm sido realizados para esclarecer os efeitos combinados das duas cargas em diferentes escalas. A melhora das propriedades de compósitos de poliamida6 pela inserção de fibras de vidro e montmorilonita não está bem esclarecida cientificamente, mas é evidente a melhora das propriedades quando comparado com poliamida carregada apenas com as fibras de vidro, com sinergia entre os dois tipos de cargas (CLIFFORD et al, 2010, p. 535, YOO et al, 2011, p. 180).

As propriedades dos nanocompósitos dependem principalmente das propriedades da matriz, das propriedades da fibra, das frações volumétricas, da distribuição e orientação das fibras e da força de adesão interfacial entre a matriz e a fibra, mas também do grau de esfoliação e intercalação da nanoargila. Um maior grau de esfoliação da nanoargila aumenta a relação de aspecto da mesma, melhorando assim as propriedades mecânicas devido à maior intercalação entre as camadas da nanoargila e as cadeias poliméricas. A qualidade da esfoliação depende do método de incorporação e homogeneização da nanoargila ao polímero (CLIFFORD et al, 2010, p. 536, VLASVELDA et al, 2005, p. 1-2). No entanto, ainda não se tem o real conhecimento do efeito da

adição da nanoargila na força de adesão interfacial entre a fibra de vidro e a matriz polimérica (VLASVELDA et al, 2005, p. 2).

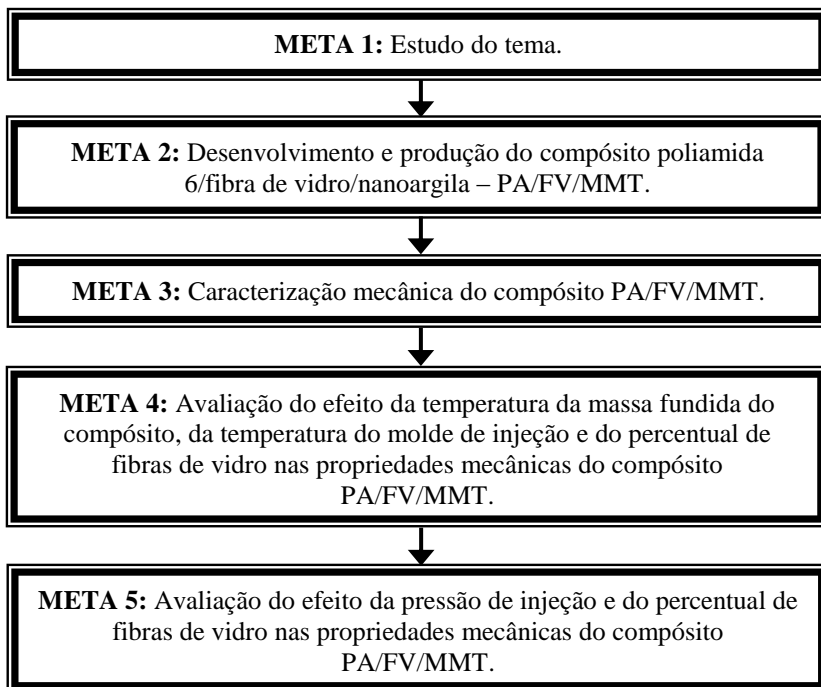
Um dos objetivos de produzir nanocompósito reforçado com fibra de vidro é aproveitar as vantagens de cada reforço, melhorando as propriedades mecânicas como resistência a tração e flexão em função das fibras de vidro e o aumento da rigidez, aumento da propriedade de barreira, redução da absorção de umidade e aumento da faixa de temperatura de trabalho proporcionada pela nanoargila. Desta forma, os nanocompósitos reforçados com fibras de vidro em muitas situações podem substituir o uso de materiais de propriedades equivalentes, mas de custo mais elevado, ou mesmo alcançar um conjunto de propriedades diferenciadas que valoriza ainda mais este compósito (VLASVELDA et. al, 2005, p. 1-2).

Várias formulações são possíveis quando se refere às proporções das cargas de reforço. É claro que não existe uma formulação definida, pois dependerá do conjunto de propriedades que a aplicação exigirá do material. Na maioria das vezes a proporção de fibra de vidro no compósito fica na faixa de 30 a 50 %, já a quantidade nanoargila normalmente fica abaixo de 10 % (YOO et al, 2011, p. 180).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Para melhor organizar e executar as etapas desta dissertação, foram estabelecidas algumas metas de acordo com os objetivos propostos no trabalho. O fluxograma apresentado na Figura 14 organiza as metas em detalhes.

Figura 14 – Fluxograma das principais atividades desenvolvidas.



Fonte: O autor.

As técnicas de caracterização utilizadas para avaliar e caracterizar o compósito em estudo estão apresentadas abaixo, onde descrevem com detalhes as principais informações relacionadas aos ensaios de tração, flexão, difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), calorimetria exploratória diferencial (DSC) e espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).

3.1 PRINCIPAIS MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS POLIMÉRICOS

A caracterização dos materiais é uma etapa essencial nos desenvolvimentos de novos materiais ou produtos, pois somente assim é possível conhecer minuciosamente as propriedades de cada material. O conhecimento das propriedades permitirá a seleção adequada do material, permitindo definir as condições e dimensionamento de uso a fim de evitar que o material sofra danos colocando todo um sistema em risco.

Por sua vez, a caracterização mecânica dos materiais poliméricos é de grande importância e interesse científico e tecnológico, pois possibilita a avaliação comparativa de diferentes materiais, ou alterações, como a inclusão de cargas, reforços e aditivos. Os ensaios mecânicos mais utilizados são de tração, flexão e impacto, que serão realizados neste estudo, além do ensaio de compressão. Os ensaios de resistência à tração, flexão e compressão geram resultados que permitem a obtenção de curvas do tipo tensão *versus* deformação. Estes representam a resposta do material traduzida pela deformação ou elongação em função da carga ou tensão aplicada ao mesmo. Através da análise destas curvas faz-se a avaliação do comportamento mecânico do material (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM, CANEVAROLO, 2003. p. 341).

A utilização de técnicas de microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura e microscopia eletrônica de transmissão são bastante utilizadas para a caracterização dos polímeros. As microscopias permitem avaliar principalmente a morfologia do material, interação entre as fases constituintes, presença de impurezas, presença e características de fraturas e de trincas, etc.

Técnicas de caracterização térmica também são utilizadas na caracterização dos materiais poliméricos. Estas técnicas permitem conhecer o comportamento térmico, bem como a temperatura de transição vítrea, a temperatura de cristalização e a temperatura de amolecimento e avaliar a presença de organização das estruturas poliméricas em função do histórico térmico do processamento. As principais técnicas são a calorimetria exploratória diferencial, a termogravimetria, análise térmica diferencial e análise térmica dinâmico-mecânica.

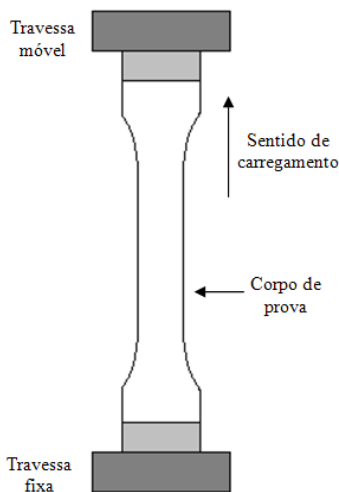
Além dessas técnicas, muitas outras técnicas são utilizadas dependendo da necessidade. Cita-se também a difração de raios X, as

técnicas de espectroscopias FTIR e UV-Visível, de cromatografia gasosa e líquida e as de caracterização elétrica, entre outras.

3.1.1 Ensaio de tração

Para realizar o ensaio de tração, os corpos de prova são fixados nas garras da Máquina Universal de Ensaios Mecânicos, as quais estão acopladas à travessa fixa e na móvel da máquina, conforme representado na Figura 15. O corpo de prova é submetido a uma taxa controlada de deformação de tração, enquanto a tensão de tração suportada pelo corpo de prova é registrada por uma célula de carga. Para uma medida com precisão da deformação do corpo de prova são utilizados os extensômetros, que são fixados diretamente no corpo de prova (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM D 638, CANEVAROLO, 2003. p. 346).

Figura 15 - Representação esquemática do dispositivo de ensaio de tração uniaxial.



Fonte: CANEVAROLO, 2003, p. 346.

A velocidade de aplicação da carga é definida por norma, que normalmente é a ASTM D638, que especifica detalhes para os ensaios e corpos de prova de acordo com o tipo do material a ser ensaiado. A norma recomenda que a velocidade de ensaio para polímeros que não

estão determinados na norma deve ficar entre 0,5 e 5 minutos de teste (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM D 638, CANEVAROLO, 2003. p. 347).

Segundo CANEVAROLO (2003, p. 347-350) e AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM D 638, as principais informações obtidas através do ensaio de tração são:

- Tensão de tração nominal (σ_t): é a razão entre a carga ou força de tração (F) e a área da seção transversal inicial do corpo de prova (A_0). Deve ser expressa em MPa (megapascal):

$$\sigma_t = \frac{F}{A_0} \quad \text{Equação 2}$$

- Resistência à tração nominal: é a máxima tensão sob tração (nominal) suportada pelo corpo de prova durante o ensaio. Quando a tensão máxima ocorre no ponto de escoamento, a resistência à tração é chamada Resistência à Tração no Escoamento (ponto B da Figura 16). Quando a tensão máxima ocorre na ruptura, a resistência à tração é chamada de Resistência à Tração na Ruptura (pontos A e E da Figura 16). Os valores são geralmente expressos em MPa.
- Comprimento inicial entre marcas (L_0): é o comprimento original de uma região do corpo de prova sobre a qual a deformação será determinada, e é normalmente expressa em mm (milímetros).
- Elongação (L): é o incremento do comprimento entre marcas produzido no corpo de prova pelo carregamento sob tração. É também chamada de extensão, e normalmente é expressa em mm.
- Elongação percentual (ΔL): é o incremento da distância entre marcas a um determinado estágio de extensão (L) relativo ao comprimento original (L_0). É geralmente expressa em percentual (%).

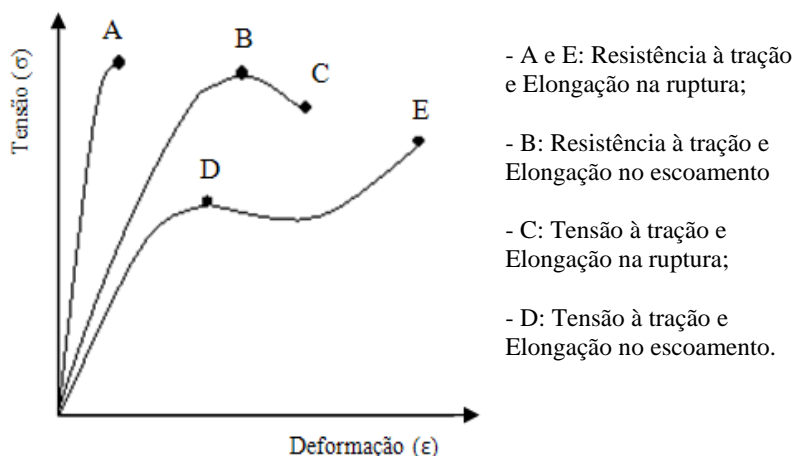
$$\Delta L = \frac{L}{L_0} \quad \text{Equação 3}$$

- Deformação de tração (ϵ_t): é a razão entre a variação do incremento da distância entre marcas (ΔL) e o comprimento original (L_0). Este valor é adimensional.

$$\epsilon_t = \frac{\Delta L}{L_0} = \frac{L - L_0}{L_0} \quad \text{Equação 4}$$

- Empescoamento: é a redução localizada na área da seção transversal que pode ocorrer em um material sob tensão de tração.
- Ponto de escoamento: é o primeiro ponto da curva tensão *versus* deformação no qual um aumento de deformação ocorre sem aumento de tensão (pontos B e D da Figura 16).
- Tensão de tração no escoamento: é a tensão na qual o material exibe um desvio do limite de elasticidade. Para materiais que apresentam um ponto de escoamento nítido, é a tensão no ponto escoamento. Se no ponto de escoamento a tensão for máxima, este termo deverá ser denominado como resistência à tração no escoamento (ponto B da Figura 16) e deve ser expressa em MPa.

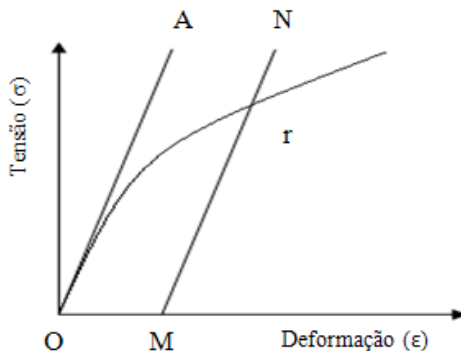
Figura 16 – Designação dos parâmetros no ensaio de tração



Fonte: CANEVAROLO, 2003, p. 349.

- Tensão de tração no escoamento deslocada: é empregada em materiais que não possuem um ponto de escoamento nítido. É tensão de tração na qual a deformação excede, por uma quantidade especificada, uma extensão da região elástica da curva de tensão *versus* deformação. Neste caso, a deformação percentual que caracteriza este deslocamento deverá vir juntamente com o valor da tensão de tração no escoamento deslocada (deslocamento OM da Figura 17).

Figura 17 – Tensão de escoamento deslocada



Fonte: CANEVAROLO, 2003, p. 349.

- Módulo de elasticidade em tração ou módulo de Young (E): é a razão entre a tensão de tração nominal e a deformação correspondente, abaixo do limite de proporcionalidade do material. É expressa em termos de força por unidade de área (MPa).

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} \quad \text{Equação 5}$$

CANEVAROLO (2003, p. 349) ao tratar da relação tensão *versus* deformação dos polímeros afirma.

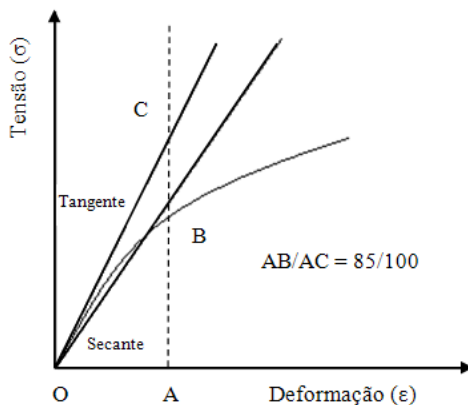
As relações tensão *versus* deformação de muitos plásticos não seguem a lei de Hooke, mesmo estando dentro das suas regiões de comportamento elástico. Estes materiais apresentam desvios desta lei para tensões abaixo do limite elástico, que é definido como a maior tensão que o material é capaz de suportar sem que haja deformação permanente. Para tais materiais, o módulo de elasticidade, neste caso tangente, é tomado como a inclinação da curva tensão *versus* deformação para baixas tensões e deformações.

O comportamento descrito acima por CANEVAROLO (2003, p. 349) está ilustrado na Figura 18.

O uso do termo módulo de elasticidade para descrever a rigidez de um plástico é questionado, pois as características de tensão *versus* deformação dos materiais plásticos também dependem de fatores como taxa de carregamento, temperatura, história térmica, etc.

- Limite de proporcionalidade: é a maior tensão que o material é capaz de suportar sem qualquer desvio da proporcionalidade entre tensão e deformação, ou seja, a lei de Hooke, e é expresso em MPa.
- Limite elástico: é a maior tensão que o material é capaz de suportar sem qualquer deformação permanente residual após o alívio da tensão aplicada, e é expressa em MPa.
- Módulo secante: é a razão entre a tensão nominal e sua deformação correspondente em qualquer ponto da curva tensão *versus* deformação. Deve ser fornecido juntamente com a tensão ou deformação adotada para o cálculo. Este módulo, em geral é adotado nos casos de materiais cuja curva tensão *versus* deformação não demonstra proporcionalidade entre tensão e deformação, como exemplificada na Figura 18.

Figura 18 – Módulo Tangente ($E_s/E_T=0,85$)



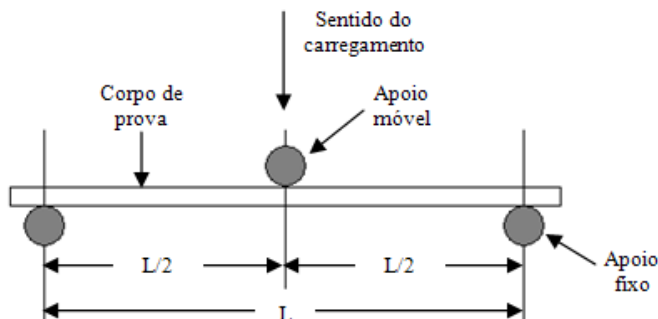
Fonte: CANEVAROLO, 2003, p. 349.

3.1.2 Ensaio de flexão

O método mais comumente utilizado em ensaios de flexão é do tipo três pontos. Neste tipo de ensaio o corpo de prova é uma barra de seção retangular é ajustado em dois apoios fixados à travessa fixa da

máquina universal de ensaios, e o carregamento é realizado por um terceiro apoio fixado travessa móvel, posicionado ao centro dos dois apoios fixos, como ilustrado na Figura 19. Os apoios devem ter superfícies cilíndricas para evitar endentações ou falhas devido à concentração de tensões no corpo de prova (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM D 790, CANEVAROLO, 2003. p. 350).

Figura 19 – Representação esquemática do dispositivo de ensaio de flexão em três pontos.



Fonte: CANEVAROLO, 2003, p. 351.

Este ensaio é geralmente aplicado em materiais poliméricos rígidos e semirrígidos. O corpo de prova é defletido até que ocorra a ruptura na superfície oposta ao carregamento, ou até que uma deformação máxima de 5 % seja alcançada. Entretanto, não se pode determinar a resistência à flexão para aqueles materiais que não rompem ou não falham dentro de um limite máximo de 5 % de deformação (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM D 790, CANEVAROLO, 2003. p. 350).

Para um ensaio de flexão em três pontos, a deflexão na qual a máxima deformação permitida irá ocorrer pode ser calculada pela seguinte equação, adotando-se o valor de r igual a 0,05 mm/mm:

$$D = \frac{rL^2}{6d} \quad \text{Equação 6}$$

Onde D é a deflexão no ponto médio entre os apoios, r é a deformação, L é a distância entre os apoios e d é a profundidade do

corpo de prova (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM D 790, CANEVAROLO, 2003. p. 350).

Para materiais que não falham até a máxima deformação permitida é indicada a utilização do ensaio pelo método de quatro pontos (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM D 790, CANEVAROLO, 2003. p. 350).

Os principais fatores que influenciam nas propriedades sob flexão são: a profundidade do corpo de prova, a temperatura, as condições atmosféricas e taxa de carregamento (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM D 790, CANEVAROLO, 2003. p. 351).

Segundo CANEVAROLO (2003, p. 353-354) e AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM D 790, as principais informações obtidas através do ensaio de flexão são:

- Tensão de flexão (σ_f): em ensaios de flexão pelo método de três pontos, a tensão máxima ocorrerá na superfície oposta ao carregamento no ponto médio entre os dois apoios. Este valor pode ser calculado de qualquer ponto da curva carga *versus* deflexão através da seguinte equação:

$$\sigma_f = \frac{3PL}{2bd^2}, \quad \text{Equação 7}$$

Onde σ_f é a tensão em MPa, P é a carga em Newtons (N), L é a distância entre os apoios, b é a largura e d é a profundidade do corpo de prova em mm. Esta equação é válida para materiais cuja tensão é proporcional à deformação até o ponto de ruptura, para deformações pequenas.

- Resistência à flexão (σ_{fM}): é a máxima tensão de flexão suportada pelo corpo de prova durante o ensaio (pontos A, B e D da Figura 20).
- Resistência à flexão deslocada: é a tensão na qual a curva tensão *versus* deformação desvia, por uma quantidade de deformação especificada (deslocamento), da tangente da porção inicial com comportamento linear da curva carga *versus* deflexão. Neste caso, a deformação percentual que caracteriza este deslocamento deverá vir juntamente com o valor da tensão de flexão no escoamento deslocada.
- Tensão de flexão na ruptura (σ_{fB}): é a tensão alcançada pelo material no ponto de ruptura (pontos A e C da Figura 20). Alguns materiais podem gerar curva que apresenta um ponto de ruptura sem o ponto de escoamento (Figura 20 ponto A). Outros materiais podem gerar

curvas tanto com ponto de escoamento como com ponto de ruptura (Figura 20 pontos B e C respectivamente).

- Deformação sob flexão (ϵ_{R}): é a variação percentual no incremento do comprimento de um elemento da superfície oposta ao carregamento. Pode ser calculada para qualquer deflexão, através da seguinte equação:

$$\epsilon_f = \frac{6Dd}{L^2} \quad \text{Equação 8}$$

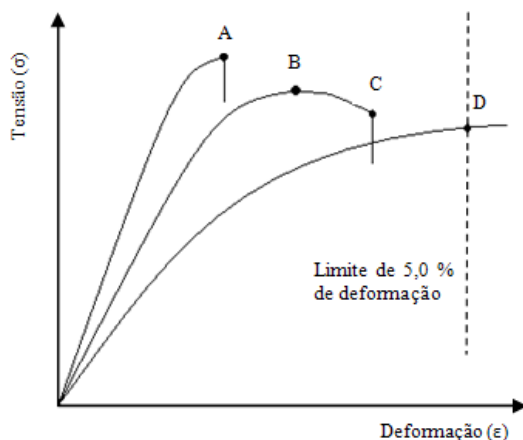
Onde D é a deflexão, d é a profundidade do corpo de prova e L é a distância entre os apoios.

- Módulo de elasticidade tangente (R_f): também chamado de módulo de elasticidade, é a razão dentro do limite de elasticidade entre a tensão de flexão e a deformação correspondente. É calculado traçando-se uma tangente na porção linear inicial da curva carga *versus* deflexão, e aplicando-se a seguinte equação:

$$E_f = \frac{L^3 m}{4bd^3} \quad \text{Equação 9}$$

Onde E_f é o módulo de elasticidade, m é a inclinação da tangente da curva carga *versus* deflexão, em sua porção inicial.

Figura 20 – Curvas típicas de tensão de flexão *versus* deformação sob flexão e suas designações



Fonte: CANEVAROLO, 2003, p. 354.

- Módulo secante: é a razão entre a tensão de flexão e a correspondente deformação no ponto especificado da curva. Deve ser fornecido juntamente com a tensão ou a deformação adotada para o seu cálculo. É calculado através da equação acima, sendo m a inclinação da secante da curva.

3.1.3 Difração de raios X (DRX)

A difratometria de Raios X é uma das principais técnicas de caracterização de microestruturas de materiais cristalinos, e tem um amplo campo de aplicação, principalmente na ciência e engenharia de materiais, engenharias metalúrgica, química e de minas, entre outras áreas (KAHN, 2012).

Esta técnica utiliza o espalhamento coerente da radiação X por estruturas organizadas, possibilitando a realização de estudos morfológicos nos materiais, de forma a determinar sua estrutura cristalina e seu percentual, e também o tipo de célula unitária (CANEVAROLO, 2003, p. 41).

A difração ocorre quando uma onda encontra uma série de obstáculos regularmente espaçados que (1) são capazes de dispensar a onda e (2) possuem espaçamentos comparáveis em magnitude ao comprimento de onda. Além disso, a difração é uma consequência de relações de fase específicas estabelecidas entre duas ou mais ondas que foram dispersas pelos obstáculos (CALLISTER JÚNIOR, 2008, p. 49).

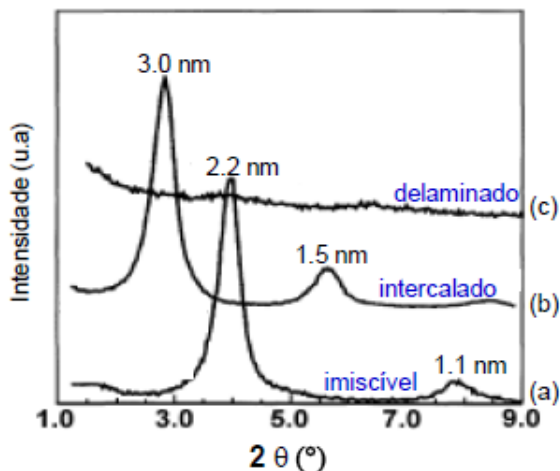
Os cristais podem crescer e atingir dimensões macroscópicas, visíveis a olho nu, porém, desde sua formação apresenta uma unidade básica denominada célula unitária, que é a menor identidade da rede cristalina (CANEVAROLO, 2003, p. 44).

Os cristais formados pelas moléculas dos polímeros são mais complexos devido à complexidade das cadeias, mas estes também formam cristais semelhantes aos cristais iônicos, que são mais conhecidos. As estruturas organizadas dos cristais formam planos cristalográficos os quais são a origem da difração de raios X (CANEVAROLO, 2003, p. 44).

Difratogramas que apresentam picos em baixos ângulos permite uma qualificação de mudanças no espaçamento interlaminar. A Figura 21 apresenta um difratograma de um nanocompósito onde, a curva (a)

representa a não alteração da argila, a curva (b) indica a intercalação da argila e o aumento do espaçamento lamelar e a curva (c) onde ocorreu o desaparecimento do pico, que indica a possível esfoliação da argila (OLIVEIRA, 2010, p. 32).

Figura 21 – representação esquemática de nanocompósitos com ocorrência ou não de intercalação e esfoliação. (a) microcompósito de fase separada, (b) nanocompósito intercalado e (c) nanocompósito parcialmente esfoliado.



Fonte: OLIVEIRA, 2010, p. 32

A difração de raios X tem como principal aplicação a identificação de compostos cristalinos orgânicos ou inorgânicos. Cada substância cristalina possui características específicas e únicas, como os planos de difração e suas respectivas distâncias interplanares. A identificação de uma estrutura cristalina se torna cada vez mais difícil com o aumento do número de fases cristalinas na amostra analisada (KAHN, 2012).

3.1.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A técnica de microscopia eletrônica de varredura é uma técnica que proporciona imagens com aumentos extremamente elevados, desde algumas dezenas até centenas de milhares de vezes, embora a maioria das análises de fratura não exceda aumentos de 20.000 vezes. Sua resolução é de aproximadamente 1nm, sendo a profundidades de campo

cerca de 300 vezes a de um microscópio óptico, permitindo excelente visão tridimensional da amostra analisada (MARINUCCI, 2011, p. 242).

Diferentemente da microscopia óptica, a preparação de amostra para MEV é simples. Quando a amostra é de material condutor, a amostra é simplesmente colocada com um contato de prata no porta-amostra e colocada na câmara do MEV. Para materiais não condutores, há a necessidade de se colocar um fino recobrimento sobre a superfície da amostra, usualmente grafite ou metal, para obter imagem de boa qualidade (MARINUCCI, 2011, p. 242).

É importante salientar que a principal questão na seleção de amostras de compósitos poliméricos tanto para MO quanto para MEV, além de obviamente ser representativa do fenômeno a ser observado, está muitas vezes mais relacionada à sua obtenção do que sua preparação, pois poderá induzir danos inexistentes, induzindo a erros que comprometem o resultado (MARINUCCI, 2011, p. 242).

O estudo da microestrutura dos compósitos poliméricos pode resultar em evidências que muitas vezes não são obtidas apenas através de ensaios mecânicos que habitualmente usa-se na caracterização de materiais (MARINUCCI, 2011, p. 244).

3.1.5 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

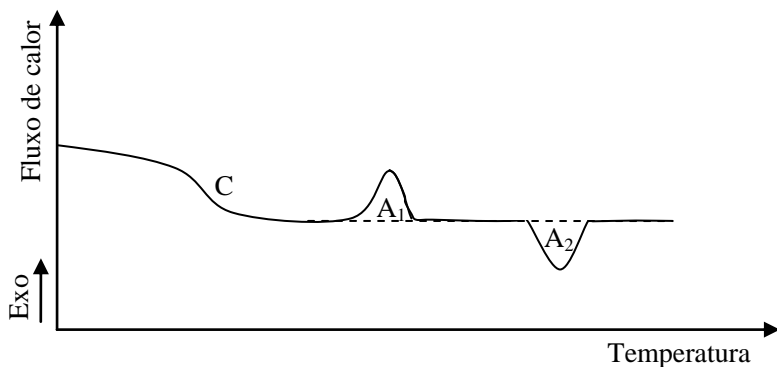
O princípio desta técnica é baseado no conceito de geração de calor quando ocorrem reações químicas entre reagentes para formar um produto. A quantidade de energia que cada molécula participante da reação possui é denominada entalpia, então, para cada reação que ocorra com a mesma pressão, o calor de reação é determinado pela diferença entre a(s) entalpia(s) do(s) produto(s) e a dos reagentes, e é esse calor que o DSC detecta durante a realização do ensaio (MARINUCCI, 2011, p. 50).

Quando a entalpia dos produtos é menor que a entalpia dos reagentes, significa que durante a reação houve liberação de calor para o meio, e este tipo de reação é denominada exotérmica. Já nas reações em que a entalpia dos reagentes é menor que a do produto, a reação absorve calor do meio, e é denominada reação endotérmica (MARINUCCI, 2011, p. 50).

O resultado da análise por DSC é uma relação entre fluxo de calor (sendo um sentido do eixo exotérmico e o contrário endotérmico, dependendo do equipamento) e temperatura, onde as curvas formadas por picos, em que as áreas sob esses picos são proporcionais às variações de entalpia que ocorreram na reação. Para ilustrar, a Figura 22

apresenta, para efeito didático, uma curva DSC onde apresenta os três fenômenos básicos que podem ser detectados pela técnica, e para este exemplo, a área A_1 representa um fenômeno exotérmico e A_2 endotérmico.

Figura 22 – Curva DSC em que, para efeito didático, aparecem simultaneamente os três fenômenos que podem ser detectados pelo equipamento.



Fonte: MARINUCCI, 2011, p. 50

Em análise de um polímero termoplástico, a curva C representa uma faixa de temperatura de transição vítrea do polímero semicristalino, A_1 poderia estar associada à cristalização do polímero (detectada no resfriamento) e A_2 à fusão (detectada no aquecimento). (MARINUCCI, 2011, p. 51).

3.1.6 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia de infravermelho é utilizada para identificar compostos ou investigar amostras. Esta técnica é baseada no fato de que as ligações químicas das substâncias possuem vibrações em frequências específicas que correspondem a níveis de energia da molécula. As ligações podem vibrar de seis modos: estiramento simétrico, estiramento assimétrico, tesoura, torção (twist), balanço (wag) e rotação.

O FTIR é uma técnica rápida e confiável, muito utilizada tanto na indústria quanto no meio científico. Como um exemplo específico de

aplicação esta técnica pode ser empregada para medir o grau de polimerização na fabricação dos polímeros (SILVERSTEIN, 2007).

A técnica de espectroscopia de infravermelho pode auxiliar estudos de alterações na estrutura das cadeias poliméricas provenientes da degradação por processos de transformação ou por radiações ionizantes como a ultravioleta, presente na radiação solar.

3.2 DETALHAMENTO DA META 1: ESTUDO DO TEMA.

Para a definição do tema, muitas discussões foram realizadas por pesquisadores do Laboratório de Materiais Avançados e Processamento de Polímeros – LMPP/UNESC e profissionais da empresa Santa Luzia Molduras. Como proposta buscou-se um tema que tenha o caráter inovador na pesquisa e também o caráter tecnológico, com vistas na implantação futura de uma escala industrial de fabricação de produtos com o PA/FV/MMT.

A empresa envolvida como parceira no desenvolvimento deste projeto já produz outro tipo de material compósito e possui as máquinas e equipamentos para este fim, assim, tornou-se de interesse do grupo o desenvolvimento do compósito PA/FV/MMT por se tratar de um material com propriedades mecânicas importantes e de ampla área de aplicação.

Foram realizados estudos bibliográficos principalmente em artigos de revistas como *Polymer Testing*, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, *Composite Structures*, *Polymer Degradation and Stability*, *Polymer*, *European Polymer Journal* e *Composites Science and Technology*, a respeito do tema, com o objetivo de se obter um levantamento minucioso dos principais estudos já realizados relacionados com o nanocompósito PA/FV/MMT.

Os estudos mostraram que as publicações realizadas sobre este assunto ou similares a este, concentram-se principalmente nos efeitos da formulação e proporção dos agentes de reforços, tratamentos de modificação da nanoargila, efeitos do uso de compatibilizantes, entre outros, sobre as propriedades mecânicas do compósito. Constatou-se a inexistência de estudos que avaliassem os efeitos dos parâmetros de processamento nas propriedades do compósito. Dessa forma, visualizou uma importante área para o desenvolvimento de trabalhos futuros e de temas para trabalhos científicos e tecnológicos envolvendo os compósitos PA/FV/MMT.

Assim estabeleceu-se como proposta o título: Estudo do efeito de parâmetros de processamento por injeção nas propriedades mecânicas do nanocompósito de poliamida/fibra de vidro/montmorilonita.

3.3 DETALHAMENTO DA META 2: DESENVOLVIMENTO E PRODUÇÃO DO COMPÓSITO POLIAMIDA 6/FIBRA DE VIDRO/NANOARGILA – PA/FV/MMT.

O desenvolvimento do compósito PA/FV/MMT consistiu basicamente na aquisição das matérias-primas, produção das várias formulações e posteriormente a confecção dos corpos de prova conforme estabelecido por planejamentos experimentais.

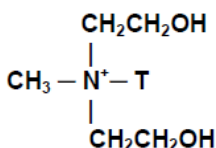
A resina polimérica empregada foi a poliamida 6 (PA 6) do tipo Aegis® H8202NLB da Honeywell e estava na forma de *pellets*. Suas principais características são: índice de fluidez de 9,8 g/10 min (235 °C, 1Kg - ASTM D-1238) e densidade de 1,13 g/cm³. Este material foi gentilmente cedido pela Piramidal Distribuidora Ltda.

Como fibra de reforço foi empregada a fibra de vidro E-CR picada (curta), DS 1109. Esta fibra é do tipo E, que tem resistência à corrosão ácida (Fibra de vidro Advantex®) e foi gentilmente cedida pela Owens Corning. A superfície da fibra é tratada quimicamente e é indicada para a incorporação em poliamida 6 e poliamida 66 com os processos de extrusão e moldagem por injeção. Suas dimensões são: comprimento de 4 mm e diâmetro de 10 a 14 µm, segundo o fabricante.

A nanoargila utilizada foi a montmorilonita, uma nanoargila organofílica comercial denominada Cloisite® 30B, produzida pela Southern Clay Products. A Cloisite® 30B trata-se de uma nanoargila modificada com íon quaternário de amônio, cloreto de bis-2-hidroxietil metil estearina (MT₂EtOH), onde T representa um grupo alquila com aproximadamente 65% de C₁₈H₃₆, 30% de C₁₆H₃₃ e 5% de C₁₄H₂₉, sendo esta modificada especialmente para o uso com poliamidas (SOUTHERN CLAY PRODUCTS). A Figura 23 mostra a estrutura do íon quaternário de amônio utilizado para o tratamento da montmorilonita para a obtenção da Cloisite® 30B, enquanto que estrutura da montmorilonita está representada na Figura 12.

A Cloisite 30B utilizada possui como principais características são: 10 % das partículas menor que 2µm, 50 % menor que 6 µm e 90 % menor que 13 µm (distribuição cumulativa) e densidade de 1,98 g/cm³. O material foi adquirido da Buntech Tecnologia de Insumos Ltda.

Figura 23 – Representação da estrutura do cloreto de bis-2-hidroxi-etil metil estearina.



Fonte: SOUTHERN CLAY PRODUCTS

Como observado acima, as partículas da argila Cloisite 30B estão em escala micrométrica, no entanto, a montmorilonita em função da sua estrutura lamelar, tem a capacidade sofrer a delaminação (esfoliação) durante o processamento devido ao cisalhamento imposto, o que lhe confere dimensões a níveis nanométricos, possibilitando assim ser chamada de nanoargila.

Para definir as formulações do compósito foram consultados artigos científicos, que apresentavam estudos com várias formulações para o compósito com diferentes percentuais de fibra de vidro e de nanoargila. Como o objetivo principal deste trabalho foi avaliar os efeitos dos parâmetros de processamento nas propriedades mecânicas do compósito, foi estabelecida como referência uma formulação que proporciona os melhores desempenhos mecânicos ao PA/FV/MMT, disponível na literatura científica.

Para a definição dos experimentos foi empregado o método de planejamento experimental. Este trabalho se dedicou na avaliação dos parâmetros de processamento por injeção e foi organizado em duas etapas. Na primeira etapa foram estabelecidos como fatores a temperatura de massa, a temperatura de molde e o percentual de fibras no compósito. Na segunda etapa foram estabelecidos como fatores a pressão de injeção e o percentual de fibras no compósito.

Para melhor avaliar o efeito dos fatores, foram elaborados dois planejamentos experimentais do tipo estrela, Tabela 2.

O percentual da nanoargila no compósito foi mantido constante e em 5 % em massa em todas as formulações. A partir dos estudos em literaturas científicas constatou-se que este valor de percentual de nanoargila é o mais usado e indicado para este tipo de compósito (YOO et al, 2011, p. 182, ISITMAN, 2010, p. 2182, ISITMAN, 2009, p. 2242, RODRIGUEZ et al, 2011, p. 415, JANG, 2005, p. 3266, HWANG, 2011, p. 1220, RODRIGUES et al, 2009, p. 91, LIU, 2011, p. 37).

Tabela 2 – Matriz de planejamento experimental.

Experimento	Fator A	Fator B	Fator C
1	-1	-1	-1
2	-1	-1	1
3	-1	1	-1
4	-1	1	1
5	1	-1	-1
6	1	-1	1
7	1	1	-1
8	1	1	1
9	-1,68	0	0
10	1,68	0	0
11	0	-1,68	0
12	0	1,68	0
13	0	0	-1,68
14	0	0	1,68
15	0	0	0
16	0	0	0

Fonte: O autor

Apesar de o objetivo principal do trabalho ser avaliar efeitos dos parâmetros de processamento por injeção, o percentual de fibra de vidro também foi um fator estudado, por ser significativo nas propriedades finais do compósito e também por ter indicação de incorporação de até 50 % em massa.

Para determinar os limites do planejamento, foram realizados testes preliminares de incorporação da fibra de vidro e da nanoargila na poliamida em uma extrusora marca Oryzon, modelo OZ-E-EX-L-22, monorosca com diâmetro de 20 mm. As temperaturas testadas no processamento foram de 200,0 °C a 250,0 °C, e rotação de rosca de 90 rpm. As composições foram elaboradas mantendo fixo o percentual de nanoargila em 5 % e variando o percentual de fibra de 0, 5, 10, 15, 20, 25, 30 e 35 %. Estes testes forneceram composições variadas para os testes preliminares de injeção.

Em seguida, foram realizados testes de injeção em equipamento de porte industrial onde se definiu os limites superiores e inferiores de

cada parâmetro de processamento a ser avaliado, em condições mínimas de processabilidade. A injeção dos corpos de prova foi realizada em uma injetora marca HIMACO, modelo LHS 150-80, e os parâmetros de processamento foram variados da seguinte forma: temperatura da massa de 200,0 °C a 250 °C, temperatura de molde de 10,0 °C a 75 °C e pressão de injeção de 60 bar a 150 bar. Foram mantidos constantes a rotação da rosca da injetora em 95 rpm e o fluxo de massa na injeção em 55 %. Estas variáveis foram utilizadas para a injeção de composições de 0, 5, 10, 15, 20, 25, 30 e 35 % de fibra.

De posse dos resultados dos testes preliminares foi possível determinar os limites de cada variável da matriz planeamento.

No planeamento I foi adotado como fatores o percentual de fibra de vidro, a temperatura da massa e a temperatura do molde, e no planeamento II o percentual de fibra de vidro e a pressão de injeção. Em função do tipo de planeamento utilizado, foi necessário desenvolver cinco formulações distintas do compósito (A, B, C, D e E), sendo cada uma determinada pelo percentual de fibras de vidro, e mais quatro formulações que serviram de referência para as avaliações comparativas (F, G, H e I). As formulações estão apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3 – Formulações do compósito utilizadas no planeamento.

Formulação	Poliamida 6 (%)	Nanoargila (%)	Fibra de vidro (%)
A	90,00	5,00	5,00
B	85,00	5,00	10,00
C	77,50	5,00	17,50
D	70,00	5,00	25,00
E	65,00	5,00	30,00
F	95,00	5,00	0,00
G	90,00	0,00	10,00
H	75,00	0,00	25,00
I	100,00	0,00	0,00

Fonte: O autor

Uma vez estabelecidas as condições de mínimo e de máximo para os fatores de interesse, e processadas as formulações padrões para os estudos, foram estruturados os dois planejamentos experimentais.

De posse dos detalhes dos experimentos os materiais e os processos foram adequadamente preparados e ajustados. Em todos os

experimentos os três materiais constituintes, poliamida, nanoargila e fibra de vidro foram secas em estufa de aquecimento elétrico durante 24 h a uma temperatura de 80 °C. Os materiais secos foram acondicionados em embalagens fechadas para minimizar a absorção de umidade. A obtenção do compósito foi realizada pelo método de intercalação por fusão. Após uma série de testes, conclui-se que a incorporação e homogeneização da fibra de vidro e da nanoargila na matriz de poliamida 6 poderia ser realizada em uma única etapa.

O processo de incorporação das cargas na poliamida foi realizado em uma extrusora co-rotante de porte laboratorial, dupla rosca com diâmetro de 20 mm no Laboratório de Controle de Processos - LCP da Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC, por uma parceria com o Laboratório de Materiais Avançados e Processamento de Polímeros – LMPP da UNESC. Os parâmetros de processamento de extrusão utilizados foram: temperaturas de aquecimento, zona 1 = 210 °C, zona 2 = 215 °C, zona 3 = 220 °C, zona 4 = 225 °C, zona 5 = 230 °C, zona 6 = 235 °C e zona 7 = 240 °C e; rotação da rosca de 170 rpm.

Conforme estabelecido pelos planejamentos experimentais, foram preparadas nove formulações diferentes, Tabela 3. A quantidade de cada formulação foi determinada em função da quantidade de experimentos necessários. Os lotes de compósitos foram obtidos na forma de *pellets* e foram secos novamente em estufa de aquecimento elétrico durante no mínimo 24 h a uma temperatura de 80 °C.

A etapa seguinte compreendeu uma das partes mais importantes do estudo, pois foi na produção dos corpos de prova por injeção que foram utilizados os planejamentos experimentais para programar os parâmetros de processo, temperatura de massa, temperatura de molde e pressão de injeção. Os demais parâmetros de processamento foram previamente definidos por meio de testes e durante toda a moldagem dos corpos de prova estes fatores foram mantidos constantes: rotação da rosca igual a 95 rpm, fluxo de massa de 55 % e tempo de resfriamento de 30 segundos.

Inicialmente foram moldados os corpos de prova para flexão e na sequência para tração. A injeção dos corpos de prova foi realizada em uma injetora da marca HIMACO, modelo LHS 150-80, e moldes de injeção com as dimensões dos corpos de prova segundo ASTM D638 para ensaio de tração e ASTM D790 para ensaio de flexão. Tanto a injetora quanto os moldes pertencem ao Laboratório de Materiais Avançados e Processos (LMPP) do IDT/iParque/UNESC (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM).

Os corpos de prova foram injetados com as formulações definidas pelos planejamentos experimentais. Todos os experimentos foram ordenados de forma a otimizar o processo de injeção, principalmente devido as variações de temperatura do molde, temperatura da massa e formulação.

A variável, pressão de injeção foi controlada através da programação direta no painel da injetora. A temperatura da massa foi programada pelo aquecimento das resistências do cilindro de plastificação da injetora. Para o controle da temperatura do molde, foi adaptado ao sistema de refrigeração do molde, um sistema com aquecimento da água, composto por termopar para medição da temperatura da água na saída do molde, um controlador de temperatura e uma resistência para o aquecimento da água. Com este sistema foi possível programar e controlar a temperatura da água de refrigeração do molde. Tanto na alteração da temperatura da massa quanto do molde, foi tomado o devido cuidado para manter um tempo necessário para que houvesse a estabilização das temperaturas conforme programadas antes do reinício do processo.

Para cada experimento foram produzidos 6 corpos de prova para ensaio tração e 6 para ensaio de flexão, porém após a realização dos ensaios, alguns resultados apresentaram valores completamente distorcidos, e em função disso foram descartados alguns corpos de prova para não interferir nos resultados. As grandes variações de valores em alguns corpos de prova ocorreram possivelmente devido a heterogeneidade do material por se tratar de um compósito ou por algum possível dano ao corpo de prova durante a extração. Então, para o ensaio de tração, cada experimento do planejamento I foram produzidos quatro corpos de prova e para o experimento II, seis corpos de prova. No ensaio de flexão, para o planejamento I foram 5 corpos de prova cada experimento e para o planejamento II, quatro corpos de prova. Imediatamente após cada experimento, os corpos de prova foram identificados e armazenados.

3.4 DETALHAMENTO META 3: CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA DO COMPÓSITO PA/FV/MMT.

Para a caracterização mecânica, os ensaios foram realizados em uma máquina universal de ensaios, EMIC DL 10000, do Laboratório de ensaios Mecânicos do IDT/iParque/UNESC. Como respostas foram avaliadas as propriedades mecânicas de tensão máxima de flexão conforme norma ASTM D790, com os seguintes parâmetros de ensaio:

velocidade de 5 mm/min, deformação máxima de 5% e fecha máxima de 10,2 mm. A segunda propriedade avaliada foi a tensão máxima de tração conforme ASTM D638, que foi realizado com velocidade de 10 mm/min. Informações mais detalhadas dos ensaios realizados encontram-se no item 3.1.

Para avaliar os aspectos morfológicos do composto, amostras foram selecionadas estrategicamente a fim de contribuir para os esclarecimentos dos efeitos das condições de processamento. Foi utilizada a técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e os principais objetivos destas análises foram mostrar a interface fibra/matriz, avaliar a distribuição e orientação das fibras na matriz, e avaliar a presença de defeitos.

Na caracterização térmica, foram realizadas as análises de calorimetria exploratória diferencial (DSC) com o objetivo de avaliar os efeitos das condições de processamento sobre principalmente o grau de cristalinidade. As análises de DSC foram realizadas no Laboratório de Polímeros (LPOL) do Centro de Ciências Exatas e Tecnologia da Universidade de Caxias do Sul. O equipamento utilizado foi um Calorímetro Exploratório Diferencial marca Shimadzu, modelo DSC 60 com balança analítica 0 a $200 \pm 0,0001$ g da marca Ohaus e termohigrômetro marca TFA.

Para avaliar possíveis degradações da matriz polimérica em função das condições de processamento, foram realizadas também análises de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). O ensaio foi realizado em um equipamento marca Shimadzu, modelo IRPrestige-21, utilizando o método de ATR (Refletância Total Atenuada). As amostras selecionadas para este ensaio foram determinadas com o objetivo de avaliar a influência da temperatura da massa e da pressão de injeção na degradação da cadeia polimérica, que consequentemente pode afetar as propriedades mecânicas do compósito.

Outra técnica complementar usada na caracterização do compósito foi a difração de raios X (DRX). O ensaio foi realizado em um equipamento marca Shimadzu modelo XRD-6000. Esta técnica auxilia a interpretação da influência dos parâmetros de processamento, e avalia principalmente o efeito sobre a esfoliação e a intercalação da nanoargila, assim como o grau de cristalinidade de cada amostra, sendo neste último complementar à análise DSC.

3.5 DETALHAMENTO META 4: AVALIAÇÃO DO EFEITO DA TEMPERATURA DA MASSA FUNDIDA DO COMPÓSITO DA TEMPERATURA DO MOLDE DE INJEÇÃO E DO PERCENTUAL DE FIBRAS DE VIDRO NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DO COMPÓSITO PA/FV/MMT.

As condições para os experimentos foram definidas de acordo com o planejamento experimental. As variáveis relacionadas ao primeiro planejamento foram a temperatura da massa, a temperatura do molde e o percentual de fibra de vidro. Neste planejamento, a variável pressão de injeção foi mantida constante e com valor correspondente ao ponto central. A Tabela 4 apresenta os valores de cada fator.

Tabela 4 – Variáveis utilizadas para a produção dos corpos de prova referente ao planejamento I.

Ensaio	Formu- lação	Percentual de Fibra (%)	Temperatura de Massa (°C)	Temperatura de Molde (°C)	Pressão de Injeção (bar)
1	B	10,00	215,00	25,00	111,00
2	D	25,00	215,00	25,00	111,00
3	B	10,00	215,00	60,00	111,00
4	D	25,00	215,00	60,00	111,00
5	B	10,00	235,00	25,00	111,00
6	D	25,00	235,00	25,00	111,00
7	B	10,00	235,00	60,00	111,00
8	D	25,00	235,00	60,00	111,00
9	C	17,50	208,00	42,50	111,00
10	C	17,50	242,00	42,50	111,00
11	C	17,50	225,00	13,00	111,00
12	C	17,50	225,00	72,00	111,00
13	A	5,00	225,00	42,50	111,00
14	E	30,00	225,00	42,50	111,00
15	C	17,50	225,00	42,50	111,00
16	C	17,50	225,00	42,50	111,00
17	F	0,00	225,00	42,50	111,00
18	G	10,00	225,00	42,50	111,00
19	H	25,00	225,00	42,50	111,00
20	I	0,00	225,00	42,50	111,00

Fonte: O autor

A Tabela 4 apresenta os valores de cada fator que foi variado no experimento. Para a temperatura da massa, foi utilizado valor mínimo de 208,0 °C, valor médio de 225,0 °C e máximo de 242,0 °C. Para temperatura de molde, o valor mínimo foi 13,0 °C, o valor central 42,5 °C e valor máximo 72,0 °C. Já para o percentual de fibra de vidro, o valor mínimo foi 5,0 %, valor central 17,5 % e valor máximo 30 %. Nesta etapa a pressão de injeção foi mantida constante no respectivo valor central, 111 bar.

A incorporação da fibra de vidro e da nanoargila na poliamida 6 foi realizada conforme as formulações pré-determinadas pelo planejamento experimental. A produção do compósito foi realizada em uma extrusora co-rotante de porte laboratorial, dupla rosca com diâmetro de 20 mm. Os parâmetros de processamento de extrusão utilizados foram: temperaturas de aquecimento, zona 1 = 210 °C, zona 2 = 215 °C, zona 3 = 220 °C, zona 4 = 225 °C, zona 5 = 230 °C, zona 6 = 235 °C e zona 7 = 240 °C e; rotação da rosca de 170 rpm.

A produção dos corpos de prova foi realizada em uma injetora da marca HIMACO, modelo LHS 150-80. As variáveis de processo não contempladas pelo estudo foram mantidas constantes: rotação da rosca igual a 95 rpm, fluxo de massa de 55 % e tempo de resfriamento de 30 segundos.

As dimensões dos corpos de prova foram feitos com base na norma ASTM D638 para tração e ASTM D790 para flexão. Para o planejamento I, foram produzidos 4 corpos de prova para o ensaio de tração e 5 para flexão, enquanto que para o planejamento II foram 6 para ensaio de tração e 4 para flexão.

O passo seguinte foi a realização dos ensaios mecânicos de tração e flexão, que foram realizados em uma máquina universal de ensaios, EMIC DL 10000. O ensaio de tração foi baseado na norma ASTM D638, que determina velocidade de ensaio de 10 mm/min. O ensaio de flexão baseou-se na ASTM D790 onde estabelece os seguintes parâmetros de ensaio: velocidade de 5 mm/min, deformação máxima de 5% e fecha máxima de 10,2 mm. Como respostas foram avaliadas as propriedades mecânicas de tensão máxima de tração e de flexão.

Para fornecer dados para a interpretação dos efeitos nos parâmetros de processo nas propriedades mecânicas, foram utilizadas outras técnicas de caracterização. A calorimetria exploratória diferencial (DSC) foi realizada para avaliar o efeito das condições de processamento nas propriedades mecânicas por meio da análise do grau de cristalinidade. A difração de raios X foi realizada para avaliar o grau de esfoliação e intercalação da argila. A espectroscopia de

infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) foi utilizada para avaliar possíveis degradações das cadeias da poliamida 6 em função das diferentes condições de processamento. A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi utilizada para avaliar as condições de interação interfacial fibra/matriz, presença de defeitos na matriz e alinhamento na estrutura do compósito proporcionado pelas diferentes condições de processamento.

Com os resultados dos ensaios descritos acima foi possível avaliar o efeito da temperatura da massa, da temperatura do molde e do percentual de fibras nas propriedades de tensão de tração e flexão.

3.6 DETALHAMENTO META 5: AVALIAÇÃO DO EFEITO DA PRESSÃO DE INJEÇÃO E DO PERCENTUAL DE FIBRAS DE VIDRO NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DO COMPÓSITO PA/FV/MMT.

As condições para os experimentos foram definidas de acordo com o planejamento experimental. As variáveis relacionadas ao segundo planejamento foram a pressão de injeção e o percentual de fibra de vidro. Neste planejamento, as variáveis, temperatura de massa e temperatura do molde foram mantidas constantes nos valores correspondentes aos pontos centrais, conforme Tabela 4 apresenta os valores de cada fator.

A Tabela 5 apresenta os valores de cada fator que foi variado no experimento. Para a pressão de injeção foi utilizado valor mínimo de 76,0 bar, valor médio de 111,0 bar e máximo de 146,0 bar. Para o percentual de fibra de vidro, o valor mínimo foi 5,0 %, valor médio de 17,5 % e valor máximo 30 %. Nesta etapa, as variáveis constantes foram mantidas nos valores correspondentes aos pontos centrais: temperatura da massa de 225,0 °C e temperatura do molde de 42,5 °C.

A incorporação da fibra de vidro e da nanoargila na poliamida 6 foi realizada conforme as formulações pré-determinadas pelo planejamento experimental. A produção do compósito foi realizada em uma extrusora co-rotante de porte laboratorial, dupla rosca com diâmetro de 20 mm. Os parâmetros de processamento de extrusão utilizados foram: temperaturas de aquecimento, zona 1 = 210 °C, zona 2 = 215 °C, zona 3 = 220 °C, zona 4 = 225 °C, zona 5 = 230 °C, zona 6 = 235 °C e zona 7 = 240 °C e; rotação da rosca de 170 rpm.

Tabela 5 – Variáveis utilizadas para a produção dos corpos de prova referente ao planejamento II.

Ensaio	Formu- lação	Percentual de Fibra (%)	Temperatura de Massa (°C)	Temperatura de Molde (°C)	Pressão de Injeção (bar)
21	B	10,00	225,00	42,50	90,00
22	D	25,00	225,00	42,50	90,00
23	B	10,00	225,00	42,50	132,00
24	D	25,00	225,00	42,50	132,00
25	C	17,50	225,00	42,50	76,00
26	C	17,50	225,00	42,50	146,00
27	A	5,00	225,00	42,50	111,00
28	E	30,00	225,00	42,50	111,00
29	C	17,50	225,00	42,50	111,00
30	C	17,50	225,00	42,50	111,00
31	F	0,00	225,00	42,50	111,00
32	G	10,00	225,00	42,50	111,00
33	H	25,00	225,00	42,50	111,00
34	I	0,00	225,00	42,50	111,00

Fonte: O autor

A produção dos corpos de prova foi realizada em uma injetora da marca HIMACO, modelo LHS 150-80. As variáveis de processo não contempladas pelo estudo foram mantidas constantes: rotação da rosca igual a 95 rpm, fluxo de massa de 55 % e tempo de resfriamento de 30 segundos.

As dimensões dos corpos de prova foram feitos com base na norma ASTM D638 para tração e ASTM D790 para flexão. Para o planejamento I, foram produzidos 4 corpos de prova para o ensaio de tração e 5 para flexão, enquanto que para o planejamento II foram 6 para ensaio de tração e 4 para flexão.

O passo seguinte foi a realização dos ensaios mecânicos de tração e flexão, que foram realizados em uma máquina universal de ensaios, EMIC DL 10000. O ensaio de tração foi baseado na norma ASTM D638, que determina velocidade de ensaio de 10 mm/min. O ensaio de flexão baseou-se na ASTM D790 onde estabelece os seguintes parâmetros de ensaio: velocidade de 5 mm/min, deformação máxima de 5% e fecha máxima de 10,2 mm. Como respostas foram avaliadas as propriedades mecânicas de tensão máxima de tração e de flexão.

Para fornecer dados para a interpretação dos efeitos nos parâmetros de processo nas propriedades mecânicas, foram utilizadas

outras técnicas de caracterização. A calorimetria exploratória diferencial (DSC) foi realizada para avaliar o efeito das condições de processamento nas propriedades mecânicas por meio da análise do grau de cristalinidade. A difração de raios X foi realizada para avaliar o grau de esfoliação e intercalação da argila. A espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) foi utilizada para avaliar possíveis degradações das cadeias da poliamida 6 em função das diferentes condições de processamento. A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi utilizada para avaliar as condições de interação interfacial fibra/matriz, presença de defeitos na matriz e alinhamento na estrutura do compósito proporcionado pelas diferentes condições de processamento.

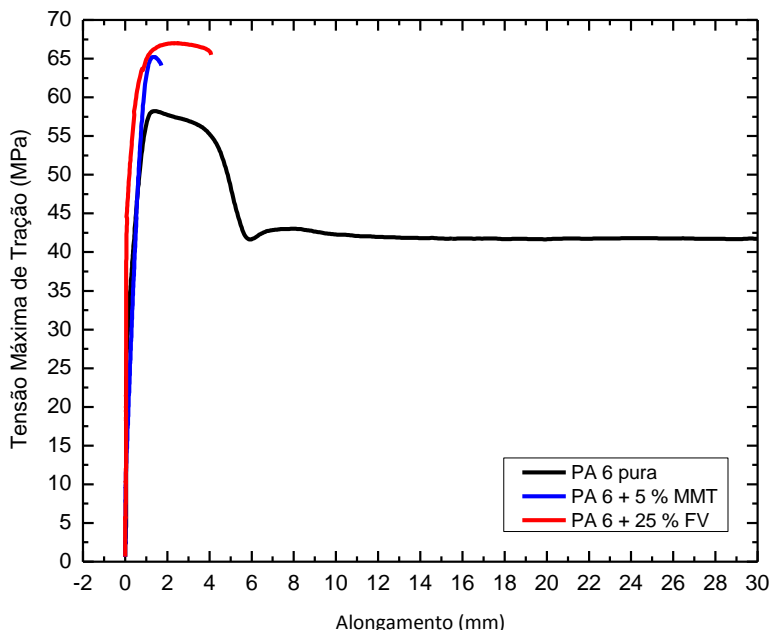
Com os resultados dos ensaios descritos acima foi possível avaliar o efeito da pressão de injeção e do percentual de fibras de vidro nas propriedades de tensão de tração e flexão.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA DA POLIAMIDA (PA), POLIAMIDA COM 5 % DE NANOARGILA (PA+MMT) E POLIAMIDA COM 25 % DE FIBRA DE VIDRO (PA+FV)

A Figura 24 apresenta resultados de corpos de prova que representam a caracterização mecânica por testes de resistência de tração da poliamida 6 (PA 6) pura e PA 6 contendo nanoargila (MMT) e PA 6 contendo fibra de vidro (FV). Os diagramas de tensão versus deformação mostram que a poliamida 6 pura apresenta o menor valor de tensão máxima e seu alongamento na ruptura é maior que 30 mm. O composto PA 6 contendo 5 % de MMT apresenta a tensão de tração maior que a PA 6 pura, porém seu alongamento na ruptura é menor, com valor de 1,7 mm. A PA 6 com 25 % FV apresenta o maior valor de tensão máxima de tração e alongamento de 4,1 mm, que é maior que a PA 6 com MMT, porém, muito menor que a PA 6 pura.

Figura 24 – Diagrama tensão versus alongamento das composições PA 6 pura, PA 6 + 5 % de MMT e PA 6 + 25 % de FV.



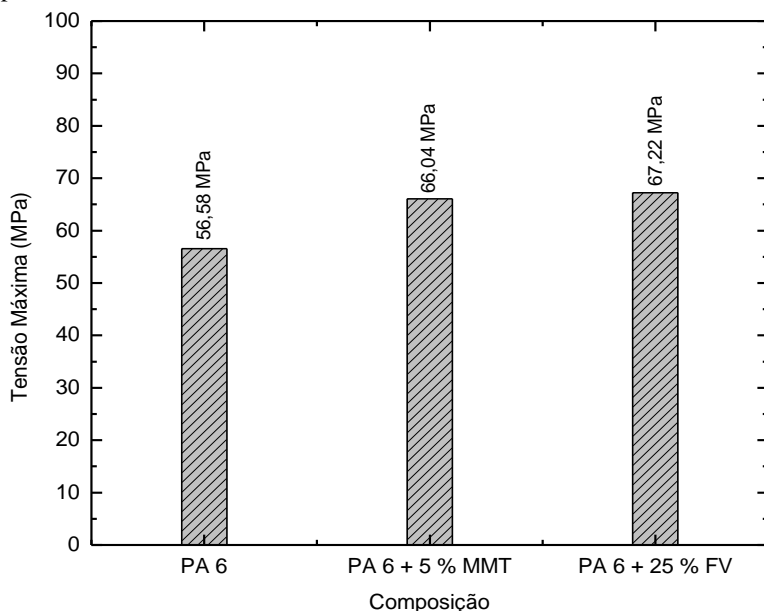
Fonte: O autor

A tensão máxima média de tração apresentada pela PA 6 pura foi de 56,58 MPa com desvio padrão de 1,03 MPa. Com a adição de 25 % em massa de fibra de vidro a tensão máxima do compósito aumentou para 67,22 MPa e desvio padrão de 0,29 MPa, um aumento de 18,8 %. As fibras de vidro apresentam elevada resistência à tração e elevado módulo de elasticidade e quando adicionadas aos compósitos melhoram a propriedade mecânica de resistência a tração, porém diminuem a capacidade de deformação (MARINHO, 2005, p. 411, ABMACO, 2010, p. 259-261, CALLISTER JÚNIOR, 2008, p. 424-428).

A adição de 5 % em massa de MMT na PA 6 também proporciona a melhora de propriedades mecânicas, tais como, resistência à tração e à flexão, compressão, fratura, impacto e módulo de elasticidade, (FERMINO, 2011, p. 17-18). O compósito PA 6 contendo 5 % de MMT apresenta o valor de 66,04 MPa e desvio padrão de 1,15 MPa, 16,7 % a mais que a PA pura.

A Figura 25 apresenta o comparativo de valores médios de resistência máxima de tração para as três composições consideradas neste trabalho como padrão.

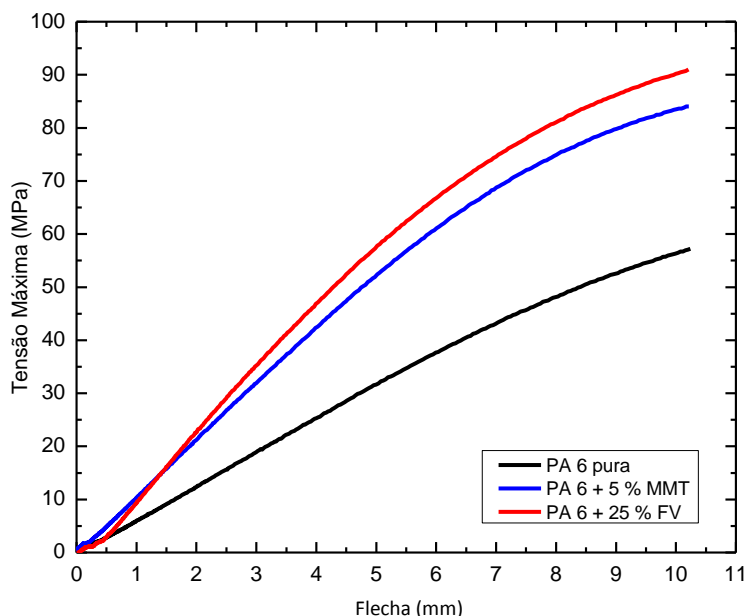
Figura 25 – Valores de tensão máxima de tração para as composições PA 6 pura, PA 6 + 5 % de MMT e PA 6 + 25 % de FV.



Fonte: O autor

A Figura 26 apresenta resultados da caracterização mecânica por testes de resistência à flexão da poliamida 6 (PA 6) pura e com o efeito da adição de nanoargila (MMT) e de fibra de vidro (FV). Os diagramas de tensão versus flecha mostram que a poliamida 6 pura apresenta o menor valor de tensão de flexão. A composição com 5 % de MMT apresenta a tensão de flexão maior que a PA pura para o mesmo valor de flecha, enquanto que a PA 6 com 25 % de FV mostra o valor de tensão ainda maior que da PA 6 com 5 % de MMT.

Figura 26 – Diagrama tensão deformação das composições PA 6 pura, PA 6 + 5 % de MMT e PA 6 + 25 % de FV.



Fonte: O autor

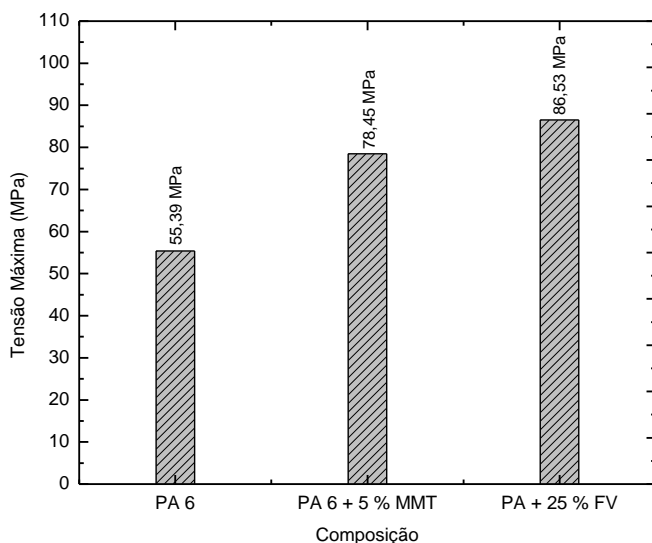
A tensão máxima média de flexão apresentada pela PA 6 pura foi de 55,39 MPa e desvio padrão de 1,77 MPa. Com a adição de 25 % em massa de fibra de vidro a tensão máxima de flexão do compósito aumentou para 86,53 MPa e desvio padrão de 1,68 MPa, um aumento de 56,2 %. As fibras de vidro proporcionam melhora na resistência à flexão e aumento no módulo de flexão e quando adicionadas aos compósitos (MARINHO, 2005, p. 411, ABMACO, 2010, p. 259-261, CALLISTER JÚNIOR, 2008, p. 424-428).

A adição de 5 % em massa de MMT na PA 6 também proporciona a melhora da propriedade mecânica de flexão. O compósito PA 6 contendo 5 % de MMT apresenta o valor de 78,45 MPa com desvio padrão de 0,42 MPa, cerca de 41,6 % a mais que a PA pura.

A adição de nanoargilas e fibras de vidro aos polímeros proporcionam a melhora de suas propriedades mecânicas, como resistência a flexão e tração (VLASVELDA et al, 2005, p. 1, YOO et al, 2011, p. 180, SHEN et al, 2010, p. 2063, FERMINO, 2011, p. 17, PAIVA, 2006, p. 136).

A Figura 27 apresenta o comparativo dos valores médios de resistência máxima de flexão para as três composições discutidas.

Figura 27 – Valores de tensão máxima de flexão para as composições PA 6 pura, PA 6 + 5 % de MMT e PA 6 + 25 % de FV.



Fonte: O autor

4.2 AVALIAÇÃO DO EFEITO DA TEMPERATURA DA MASSA FUNDIDA DO COMPÓSITO, DA TEMPERATURA DO MOLDE DE INJEÇÃO E DO PERCENTUAL DE FIBRAS DE VIDRO NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DO COMPÓSITO PA/FV/MMT.

A Tabela 6 mostra os resultados para a tensão máxima de tração e tensão máxima de flexão para os testes com corpos de prova produzidos

com diferentes temperaturas de massa, temperaturas de molde e percentual de fibra de vidro.

Tabela 6 – Valores de tensão máxima de tração e de tensão de flexão para diferentes temperaturas de massa, temperaturas de molde e percentuais de fibras.

Experi- mento	Temp. massa (°C)	Temp. molde (°C)	Perc. Fibra (%)	Tensão Máxima de Tração (MPa)	Desvio Padrão (MPa)	Tensão Máxima de Flexão (MPa)	Desvio Padrão (MPa)
1	215,00	25,00	10,00	67,72	1,13	94,09	1,76
2	215,00	25,00	25,00	66,77	1,00	107,70	1,46
3	215,00	60,00	10,00	74,25	1,79	94,93	1,63
4	215,00	60,00	25,00	75,10	1,86	103,96	0,88
5	235,00	25,00	10,00	68,48	0,89	89,62	3,23
6	235,00	25,00	25,00	72,81	0,78	103,02	1,44
7	235,00	60,00	10,00	68,59	1,13	93,44	1,34
8	235,00	60,00	25,00	78,35	0,83	102,88	1,42
9	208,18	42,50	17,50	71,99	0,72	101,74	1,36
10	241,82	42,50	17,50	63,73	2,10	90,15	5,69
11	225,00	13,07	17,50	67,26	1,32	96,64	1,03
12	225,00	71,93	17,50	75,39	1,95	102,11	2,73
13	225,00	42,50	4,89	63,76	1,21	86,02	1,24
14	225,00	42,50	30,11	71,48	1,04	99,54	1,18
15	225,00	42,50	17,50	66,67	3,16	92,07	1,81
16	225,00	42,50	17,50	69,97	2,59	85,39	2,57

Fonte: O autor

Os resultados indicam variações significativas tanto para os valores de resistência máxima por tração quanto por flexão. A análise de variância indica que as três variáveis, temperatura da massa, temperatura do molde e percentual de fibras são estatisticamente significativas para a tensão máxima por tração, Tabelas 7 e 8, e para a tensão máxima por flexão, Tabela 9 e 10.

O valor de 0,70 para o coeficiente de correlação para tração e de 0,90 para flexão, indicam que os modelos estatísticos aplicados podem ser considerados satisfatórios.

Tabela 7 – Tabela de efeitos estimados para a tensão máxima de tração em função da temperatura de massa, temperatura de molde e percentual de fibra.

Variáveis	Efeito	Erro Padrão	t(54)	p	-94,60%	+ 94,60%
Média	68,07	0,91	74,81	0,00	66,28	69,86
(1)T. Massa(L)	-1,39	0,70	-1,99	0,05	-2,77	-0,01
T. Massa(Q)	0,86	0,85	1,01	0,32	-0,81	2,53
(2)T. Molde(L)	5,00	0,70	7,16	0,00	3,63	6,38
T. Molde(Q)	3,31	0,85	3,90	0,00	1,64	4,98
(3)% Fibra(L)	3,95	0,70	5,66	0,00	2,58	5,33
% Fibra(Q)	0,69	0,85	0,81	0,42	-0,98	2,36
Interação 1L e 2L	-2,30	0,91	-2,52	0,01	-4,10	-0,51
Interação 1L e 3L	3,55	0,91	3,89	0,00	1,75	5,35
Interação 2L e 3L	1,81	0,91	1,98	0,05	0,01	3,60

* Em negrito as variáveis estatisticamente significativas. Fonte: O autor

Tabela 8 – Tabela ANOVA para tensão máxima de tração em função da temperatura de massa, temperatura de molde e percentual de fibra.

Variáveis	SS	df	MS	F	p
(1)T. Massa(L)	26,40	1,00	26,40	3,96	0,05
T. Massa(Q)	6,80	1,00	6,80	1,02	0,32
(2)T. Molde(L)	342,03	1,00	342,03	51,33	0,00
T. Molde(Q)	101,28	1,00	101,28	15,20	0,00
(3)% Fibra(L)	213,26	1,00	213,26	32,01	0,00
% Fibra(Q)	4,40	1,00	4,40	0,66	0,42
Interação 1L e 2L	42,44	1,00	42,44	6,37	0,01
Interação 1L e 3L	100,68	1,00	100,68	15,11	0,00
Interação 2L e 3L	26,08	1,00	26,08	3,91	0,05
Erro	359,81	54,00	6,66		
Total SS	1.218,86	63,00			

* Em negrito as variáveis estatisticamente significativas. Fonte: O autor

Através das análises estatísticas pode-se concluir com 99,8 % de certeza que a temperatura do molde e o percentual de fibra afetam positivamente a propriedade tensão máxima de tração. Ainda, com 99,8 % de certeza que ocorre interação positiva entre a temperatura da massa e o percentual de fibra e com 98,5 % de certeza ocorre interação negativa entre a temperatura da massa e a temperatura do molde.

Com 94,8 % de certeza pode-se afirmar que a temperatura da massa afeta negativamente a propriedade tensão máxima de tração e com 94,6 % de certeza que ocorre interação positiva entre a temperatura do molde e o percentual de fibra.

Tabela 9– Tabela de efeitos estimados para a tensão máxima de flexão em função da temperatura de massa, temperatura de molde e percentual de fibra.

Variáveis	Efeito	Erro padrão	t(6)	p	-95,40	+95,40
Média	88,52	2,37	37,28	0,00	82,56	94,47
(1)Temp. Massa (°C)(L)	-4,57	1,82	-2,51	0,05	-9,14	0,00
Temp. Massa (°C)(Q)	6,14	2,21	2,77	0,03	0,59	11,69
(2)Temp. Molde (°C)(L)	1,46	1,82	0,80	0,45	-3,11	6,03
Temp. Molde (°C)(Q)	8,56	2,21	3,87	0,01	3,01	14,11
(3)% Fibra(L)	9,99	1,82	5,48	0,00	5,42	14,56
% Fibra(Q)	3,90	2,21	1,76	0,13	-1,65	9,46
Interação 1L e 2L	1,64	2,38	0,69	0,52	-4,33	7,62
Interação 1L e 3L	0,05	2,38	0,02	0,98	-5,92	6,02
Interação 2L e 3L	-2,13	2,38	-0,89	0,41	-8,10	3,84

* Em negrito as variáveis estatisticamente significativas. Fonte: O autor

Tabela 10– Tabela ANOVA para tensão máxima de flexão em função da temperatura de massa, temperatura de molde e percentual de fibra.

Variáveis	SS	df	MS	F	p
(1)Temp. Massa (°C)(L)	71,38	1,00	71,38	6,29	0,05
Temp. Massa (°C)(Q)	87,29	1,00	87,29	7,70	0,03
(2)Temp. Molde (°C)(L)	7,29	1,00	7,29	0,64	0,45
Temp. Molde (°C)(Q)	169,82	1,00	169,82	14,97	0,01
(3)% Fibra(L)	340,69	1,00	340,69	30,04	0,00
% Fibra(Q)	35,27	1,00	35,27	3,11	0,13
Interação 1L e 2L	5,40	1,00	5,40	0,48	0,52
Interação 1L e 3L	0,01	1,00	0,01	0,00	0,98
Interação 2L e 3L	9,08	1,00	9,08	0,80	0,41
Erro	68,05	6,00	11,34		
Total SS	690,42	15,00			

* Em negrito as variáveis estatisticamente significativas. Fonte: O autor

Para a propriedade de flexão, pode-se afirmar com 99,8 % de certeza que a concentração de fibra afeta de forma positiva a propriedade tensão máxima de flexão e com 99,1 % de certeza que a temperatura do molde afeta positivamente a tensão máxima de flexão.

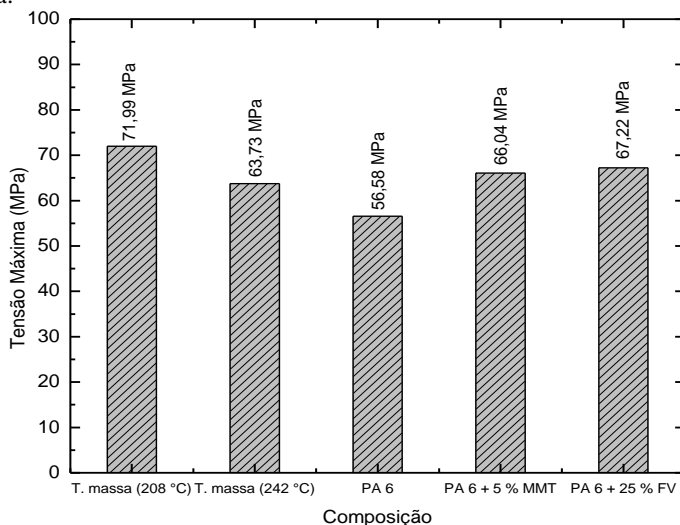
Pode-se concluir com 95,4 % de certeza que a temperatura da massa afeta a propriedade tensão máxima flexão negativamente.

De modo geral, é possível afirmar com grande confiabilidade, que todos os fatores influem significativamente na propriedade de resistência a tração e de flexão do compósito. O estudo detalhado a respeito dos efeitos destes fatores nas propriedades de tração e de flexão é importante para a futura aplicação do compósito.

4.2.1 Avaliação do efeito da temperatura da massa

A Tabela 7 mostra que a temperatura da massa é estatisticamente significativa e tem efeito negativo na tensão máxima de tração. Assim, o aumento da temperatura de massa do compósito no processo de injeção prejudica as propriedades de resistência. A Figura 28 apresenta os valores médios de tensão máxima de tração para duas condições de processamentos, comparando as condições de baixa temperatura da massa com 208,0 °C e alta temperatura de massa com 242,0 °C, limites inferior e superior para este fator. As demais variáveis são mantidas com valores correspondentes aos pontos centrais, com temperatura do molde de 42,5 °C, o percentual de fibra de 17,5 % e a pressão de injeção de 111 bar.

Figura 28 – Valores médios de tensão de tração para diferentes temperaturas de massa.



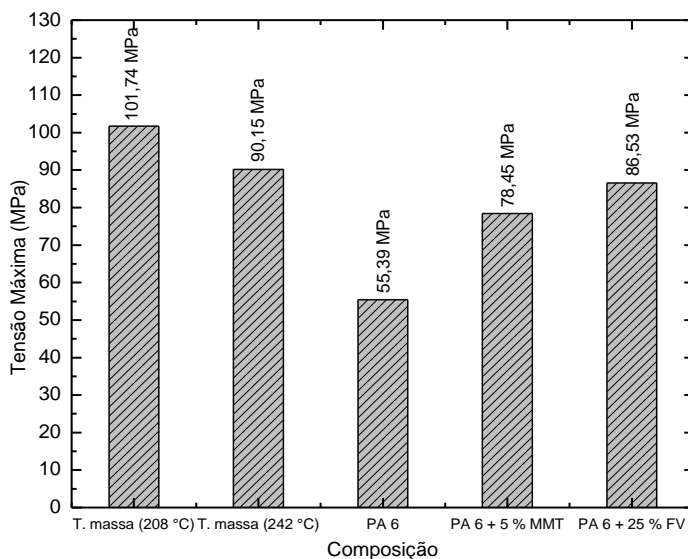
Fonte: O autor

Como referências foram usadas os valores de tensão máxima da poliamida 6 com 5 % de montmorilonita e sem fibra de vidro (PA 6 + 5 % MMT), poliamida com 25 % de fibra de vidro e sem montmorilonita (PA 6 + 25 % FV) e a poliamida 6 pura (PA 6).

Constata-se que o aumento da temperatura da massa de 208,0 °C para 242,0 °C provoca a redução do valor da tensão máxima por tração de cerca de 11,5 %. Em comparação com as composições de referência, em temperaturas menores de massa, o valor da tensão máxima é a mais alta com valor médio de 71,99 MPa, enquanto que para temperaturas mais elevadas de massa o valor da tensão máxima é próximo das composições de PA 6 + 5% MMT e PA 6 + 25 % FV.

A Tabela 9 mostra que a temperatura da massa é estatisticamente significativa e tem efeito negativo na tensão máxima de flexão. A Figura 29 apresenta os valores de tensão máxima de flexão para duas condições de processamentos, comparando a variação da temperatura da massa de 208,0 °C para 242,0 °C, limites inferior e superior para este fator. As demais variáveis foram as mesmas utilizadas para o processamento de amostras para os ensaios de tração assim como as referências utilizadas.

Figura 29 – Valores médios de tensão máxima de flexão para diferentes temperaturas de massa.



Fonte: O autor

Constata-se que o aumento da temperatura da massa de 208,0 °C para 242,0 °C provoca também a redução do valor da tensão máxima por flexão de cerca de 11,4 %. Em comparação com as composições de referência, em temperaturas menores de massa, o valor da tensão máxima de flexão é a mais alta com valor médio de 101,74 MPa, enquanto que para temperaturas mais elevadas de massa o valor da tensão máxima de flexão é maior que as composições de referência.

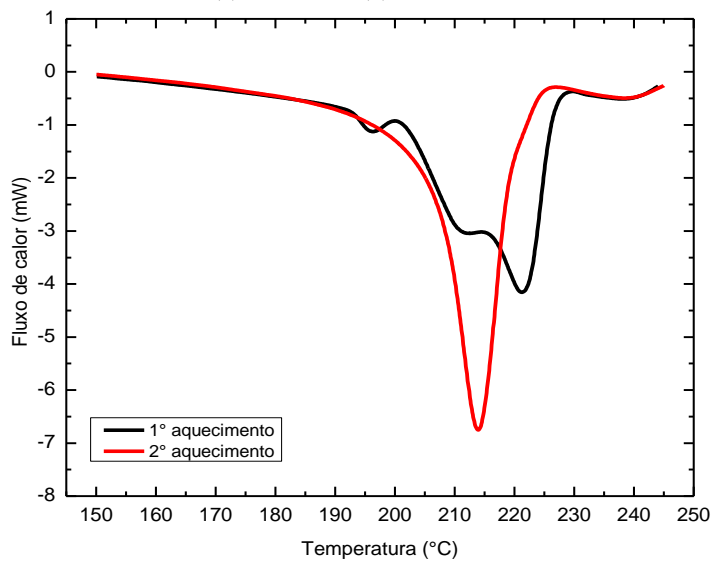
Este efeito pode estar associado ao grau de cristalinidade da matriz polimérica do nanocompósito. LU et al., ao estudar a influência do processamento térmico de nanocompósitos de poliamida na perfeição dos cristais observou que o grau de cristalinidade e a organização das lamelas cristalinas dependem fortemente do método de processamento térmico (LU et al., 2004). Por sua vez, as propriedades físicas e mecânicas dos polímeros semicristalinos são profundamente dependentes de sua cristalinidade e morfologia. O grau de cristalinidade e a morfologia das regiões cristalinas dos polímeros influenciam a maioria das propriedades físicas, mecânicas e termodinâmicas dos polímeros semicristalinos. Quanto maior a cristalinidade, maior é a temperatura de fusão (T_m), temperatura de transição vítrea (T_g), temperatura de trabalho e a tensão máxima por tração e por flexão. Porém, o aumento da cristalinidade provoca a redução da resistência ao impacto, alongação na ruptura e claridade óptica (CANAVEROLO, 2006).

Assim, com temperaturas fixas de molde, o decréscimo da temperatura de massa proporciona menores diferenças de temperaturas e consequentemente menores taxas de resfriamento. Com menores taxas de resfriamento é esperado maior grau de cristalinidade da matriz polimérica e maiores valores de tração máxima.

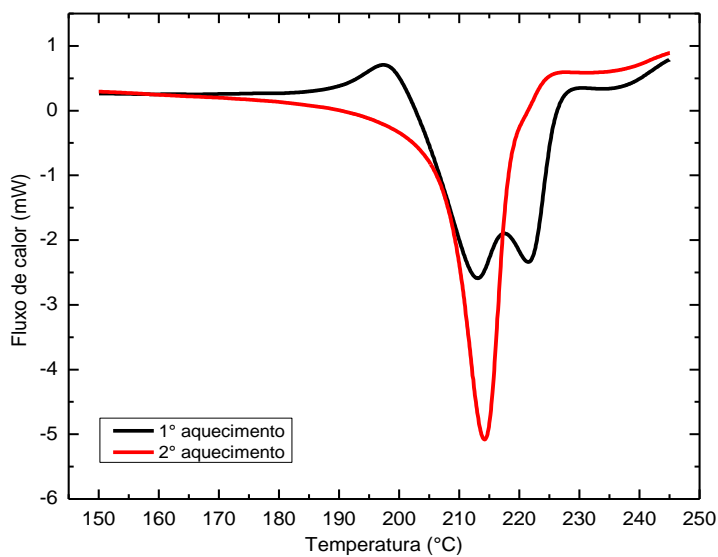
A Figura 30 mostra o comparativo de termogramas obtidos por calorimetria diferencial de varredura (DSC) em amostras dos nanocompósitos processados com temperaturas diferentes de massa. Os termogramas são apresentados em detalhe na região correspondentes a fusão das estruturas cristalinas da matriz polimérica e são correspondentes a primeira e segunda varredura térmica.

Os termogramas evidenciam a grande influência do processo de injeção nas características estruturais da matriz polimérica com diferenças significativas entre os picos de fusão da primeira varredura térmica e da segunda varredura térmica. Na primeira varredura o efeito do processo reflete em dois ou mais picos de fusão nos termogramas, enquanto que na segunda varredura, eliminado o efeito do processo, observa-se a formação de um único pico de fusão.

Figura 30 – Termogramas de DSC para composição processada com temperatura de massa de: (a) 208,0 °C e (b) 242,0 °C.



(a)



(b)

Fonte: O autor

A formação de mais de um pico é um indicativo de mudanças nas estruturas cristalinas do nanocompósito, que podem ser geradas por uma combinação de fatores: i) a elevada taxa de cisalhamento do processo de injeção, que pode orientar as estruturas na direção de máquina, ii) a diferença da taxa de resfriamento, definida pela diferença de temperatura da massa e do molde e iii) diferenças nas características morfológicas e de distribuição nas partículas da nanoargila induzidas pelo processo.

Os termogramas da primeira varredura térmica para a composição processada com temperatura de massa de 208,0 °C mostram a presença de três picos formados com temperatura de fusão de 197,0 °C, 213,0 °C e 221,0 °C. Mostram também a formação de apenas um pico com temperatura de fusão igual a 213,0 °C na segunda varredura térmica, correspondente a fusão das regiões cristalinas do nanocompósito ausente do efeito de processo. Esta diferença pode ser considerada significativa e reflete o grande efeito do processamento sobre a estrutura cristalina do nanocompósito.

As características observadas são fortes indicativos de que a elevada taxa de cisalhamento do processo de injeção induz orientações na matriz polimérica das moléculas de PA 6, das partículas de MMT e/ou das FV. Ainda, pode induzir deformações significativas nas partículas da nanoargila que proporcionam o surgimento de estruturas organizadas com características definidas pelas condições de processo.

Os termogramas mostram diferenças significativas na quantidade de energia associada à fusão total da estrutura cristalina gerada durante o processamento dos nanocompósitos em função das temperaturas de massa empregadas. Os compósitos processados com maior temperatura de massa apresentam $\Delta H_{242^{\circ}\text{C}} = -299,07 \text{ mJ}$, enquanto que para os processados com menor temperatura de massa $\Delta H_{208^{\circ}\text{C}} = -493,75 \text{ mJ}$.

Esta diferença deve-se provavelmente ao efeito da taxa de resfriamento e/ou ao esfoliamento das partículas da nanoargila. De qualquer forma, o reflexo destes efeitos é observado no grau de cristalinidade do nanocompósito. As análises térmicas indicam maior grau de cristalinidade para os nanocompósitos processados com menor temperatura de massa.

Outro fator que provavelmente influencia a propriedade mecânica do nanocompósito é o grau de esfoliação da nanoargila ou de intercalação da nanoargila com as moléculas da matriz poliméricas.

A nanoargila é incorporada ao polímero durante o processamento, e pode sofrer o efeito de esfoliamento. Nestas condições a nanoargila poderá atuar como um nanocompósito promovendo propriedades de

reforços e de melhoramento das propriedades de retardância de chamas (ANADÃO, 2012, p.13, FERMINO, 2011, p. 17-18, PAUL, 2008, p. 3187).

As nanoargilas organofílicas são incorporadas aos polímeros para obtenção de melhorias nestas propriedades. O reforço proporcionado pelas partículas da nanoargila está relacionado com a restrição da mobilidade das cadeias poliméricas que estão em contato com as partículas de nanoargila. Sendo assim, a melhoria das propriedades dos compósitos, tais como, resistência à tração e à flexão, compressão, fratura, impacto e módulo de elasticidade, têm sido relacionados com a dispersão das nanoargilas, com o grau de delaminação, com o fator de forma da nanoargila e as interações interfaciais polímero/nanoargila (FERMINO, 2011, p. 17-18, PAUL, 2008, p. 3187).

Porém, o aumento do grau de intercalação da nanoargila com o polímero também pode proporcionar melhoras na propriedade mecânica. A intercalação das moléculas de polímeros na nanoargila pode melhorar a compatibilidade entre as fibras de vidro e a matriz polimérica e melhorar as propriedades de interface. As interfaces compatibilizadas favorecem a transmissão de esforços pelo nanocompósito e melhoram as propriedades de resistência a tração e flexão (CALLISTER JÚNIOR, 2008, p. 436, MARINUCCI, 2011, p.79, WU et al, 2001, p. 328). Porém, ainda não se tem o real conhecimento do efeito da adição da nanoargila na força de adesão interfacial entre a fibra de vidro e a matriz polimérica (VLASVELDA et al, 2005, p. 2).

Porém, o que é sabido é que um maior grau de esfoliação da nanoargila aumenta a relação de aspecto da mesma, melhorando assim as propriedades mecânicas devido à maior intercalação entre as camadas da nanoargila e as cadeias poliméricas. A qualidade da esfoliação depende do método de incorporação e homogeneização da nanoargila ao polímero (CLIFFORD et al, 2010, p. 536, VLASVELDA et al, 2005, p. 1-2).

A adesão interfacial entre a matriz e a fibra é uma variável significativa para a obtenção de um compósito com propriedades mecânicas melhoradas. A ligação de interface entre a matriz e o reforço deve ser a maior possível, de modo que a matriz seja capaz de fazer ligação mecânica e química com o reforço. Para que esta ligação seja a mais forte possível deve haver compatibilidade química resultante da presença de grupos funcionais na superfície da fibra com afinidade com a matriz polimérica entre as fases. Uma boa adesão está associada à transferência de carga da matriz para a fibra, e a análise da interface

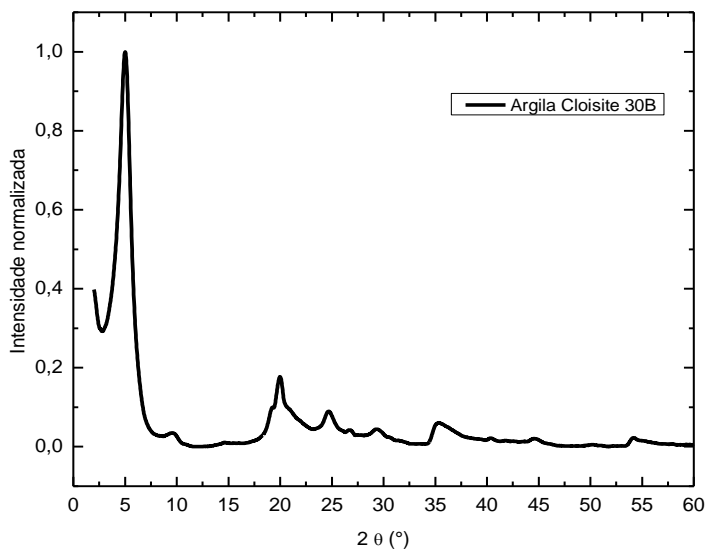
colabora para essa avaliação (MARINUCCI, 2011, p.79, CHAWLA, 1998, LEVY, 2006, MARINHO, 2005, p. 410).

Compósitos de poliamida 6 com inserção de fibras de vidro e montmorilonita têm melhores propriedades mecânicas que poliamida carregada apenas com as fibras de vidro, com sinergia entre os dois tipos de cargas (CLIFFORD et al, 2010, p. 535, YOO et al, 2011, p. 180).

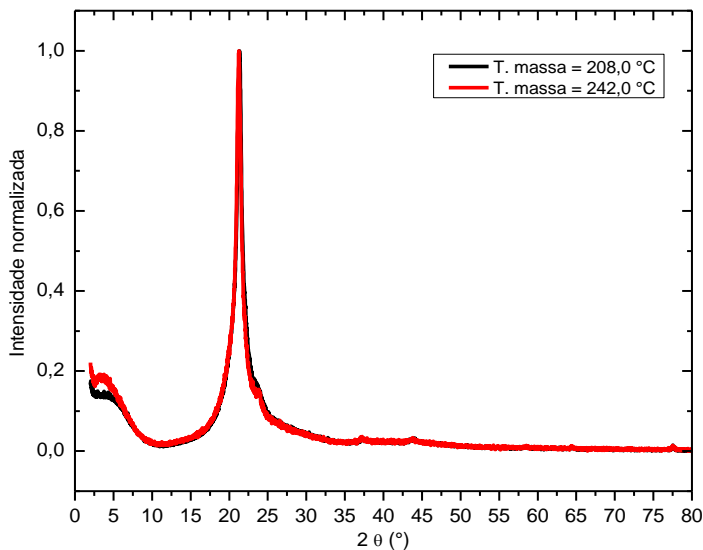
A Figura 31 apresenta difratograma da nanoargila e das composições processadas em diferentes temperaturas de massa. A partir de difratogramas de raios X é possível avaliar o grau de intercalação ou de esfoliação das nanoargilas.

A Figura 31a apresenta o difratograma para a nanoargila Cloisite® 30B. O espectro mostra dois picos intensos em $2\theta = 5,00^\circ$ e em $2\theta = 20,00^\circ$ e picos de menor intensidade para valores superiores de 2θ . Os picos em $2\theta = 5,00^\circ$ e em $2\theta = 20,00^\circ$ são característicos das nanoargilas e são usados para avaliar o grau de esfoliamento e de intercalação das nanoargilas.

Figura 31 – Difratogramas: (a) nanoargila e (b) composições processadas com diferentes temperaturas de massa.



(a)



(b)

Fonte: O autor

Com os difratogramas de raios X é possível avaliar a estrutura da nanoargila após o processamento. E esta informação é muito importante, pois possibilita saber se a nanoargila foi esfoliada ou não durante o processamento. O pico intenso e bem definido no difratograma da nanoargila caracteriza a nanoargila não esfoliada. Os picos em baixo ângulo permitem a qualificação das mudanças no espaçamento interplanar da nanoargila (espaçamento basal). Quanto menor a intensidade do pico sem deslocamento no difratograma maior é o grau de esfoliação. Se o difratograma do nanocompósito apresentar um pico em uma posição relativamente próxima ao pico do difratograma de raios X da nanoargila padrão, significa que houve a intercalação das cadeias poliméricas entre as lamelas da nanoargila. O deslocamento para ângulos menores no difratograma representa a intercalação do nanocompósito (ANADÃO, 2012, p. 40, OLIVEIRA, 2010, p. 32).

É possível observar nos difratogramas da Figura 31b que o pico em baixo ângulo do nanocompósito processado com temperatura de massa de 208,0 °C é menos intenso que o pico referente à composição de 242,0 °C e que não sofreu deslocamento. O difratograma do nanocompósito processado com maior temperatura de massa apresenta um pico de baixo ângulo mais intenso e deslocado para ângulos

menores, sendo um indicativo do menor grau de esfoliamento e da intercalação da nanoargila.

A obtenção dos nanocompósitos foi pelo método de intercalação por fusão durante o processamento devido ao cisalhamento proporcionado pelos equipamentos (FERMINO, 2011, p. 22, Paci et al, 2010, p. 838). A técnica de processamento por injeção proporciona elevadíssimas taxas de cisalhamento sobre as massas poliméricas, sendo conhecida como uma das técnicas de maior taxa de cisalhamento dentre as tradicionais (MANO, 1991).

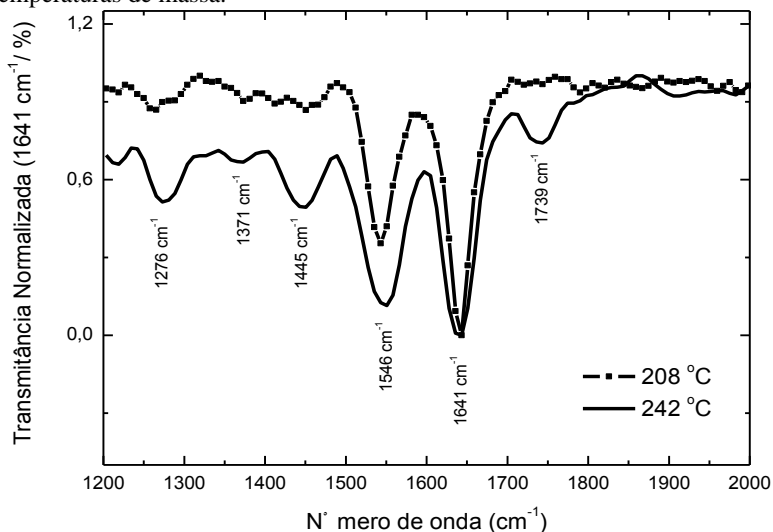
Em condições de baixa temperatura e baixa viscosidade e em iguais condições de velocidade de processo as taxas de cisalhamento impostas ao nanocompósito são maiores que a taxa de cisalhamento nos nanocompósitos de maior temperatura de massa. Assim, devido a maiores taxas de cisalhamento, os nanocompósitos de menor temperatura de massa apresentam as partículas de nanoargila com maior grau de esfoliamento e consequentemente melhores propriedades mecânicas.

O efeito negativo da temperatura da massa pode também estar associado à possível degradação da cadeia da poliamida em função da exposição do polímero às altas temperaturas durante o processamento. A exposição dos polímeros a altas temperaturas pode provocar quebra das cadeias poliméricas, ocasionando a redução da massa molar e por consequência a redução das propriedades mecânicas. O nível de degradação depende principalmente do tipo de operação envolvida, da duração do processo, bem como da temperatura e da taxa de cisalhamento aplicadas (EVORA, 2002, p. 61).

A Figura 32 apresenta o espectro de FTIR obtido para o nanocompósito processado com diferentes temperaturas de massa.

A partir do espectro de FTIR é possível identificar os picos característicos da poliamida 6, 1641 cm^{-1} , 1546 cm^{-1} , 1445 cm^{-1} , 1371 cm^{-1} e 1276 cm^{-1} (EVORA, et al, 2012, CAMEO, 2013). Os principais picos relativos à nanoargila Cloisite® 30B estão localizados em regiões do espectro abaixo de 1200 cm^{-1} (MANITIU, et al, 2009, DIAS, et al, 2011, MALUCELLI, et al, 2007).

Figura 32 – Espectro de FTIR do nanocompósito processado em diferentes temperaturas de massa.



Fonte: O autor

O aumento da magnitude do pico da banda de 1739 cm^{-1} da composição processada com temperatura de massa de $242,0\text{ }^{\circ}\text{C}$ sugere que o processamento em maiores temperaturas proporcionou alteração na estrutura da poliamida com formação de novos grupos, neste caso, $\text{C}=\text{O}$. A presença deste grupo é um indicativo que as condições do processamento provocam quebras na estrutura da PA e aumenta a formação dos grupos carboxilas, que estão possivelmente associados à cisão da ligação $\text{C}-\text{N}$ do grupo amida que é a mais fraca ligação da cadeia polimérica (EVORA, 2002, p. 63).

Outra possibilidade é o aumento da temperatura da massa estar provocando a degradação das substâncias utilizadas no tratamento da fibra de vidro, e por consequência piorando a adesão interfacial entre a poliamida 6 e a fibra de vidro.

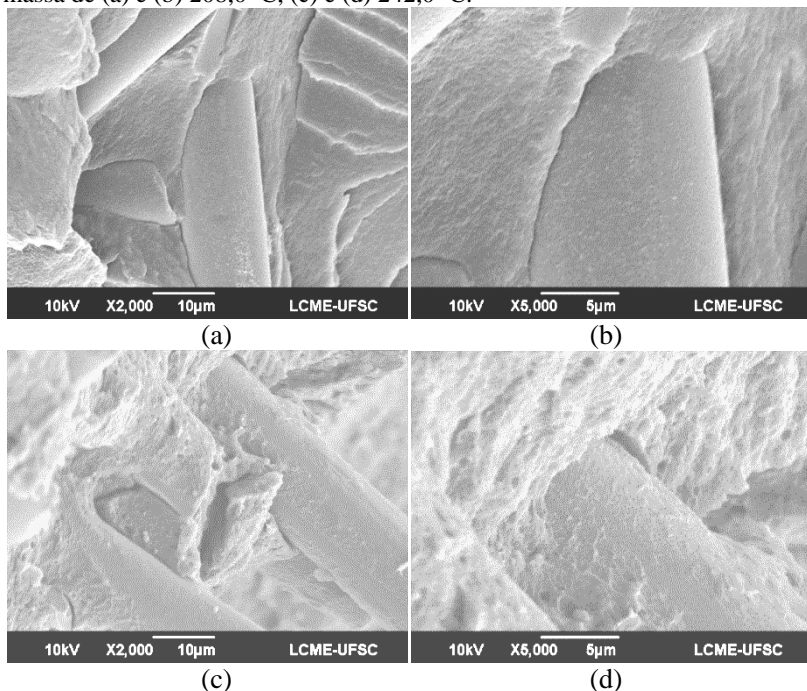
Assim, o aumento da temperatura da massa provoca a redução da tensão máxima de tração e a tensão máxima de flexão em função do maior grau de degradação das cadeias da poliamida 6.

A partir de análises de microscopia eletrônica de varredura é possível observar estruturas com menor quantidade de defeitos na matriz polimérica dos nanocompósitos processados com menor temperatura.

A Figura 33 mostra imagens em detalhes de regiões onde foram rompidos corpos de prova dos nanocompósitos processados com

temperaturas de massa diferentes, temperaturas de molde de $42,5^{\circ}\text{C}$ e percentual de fibra de 17,5 %. Observa-se que para os nanocompósitos processados com baixa temperatura de massa, Figuras 33a e 33b, as interfaces entre a matriz de PA e as FV não apresentam boa compatibilização, porém a matriz polimérica apresenta poucos defeitos e orientação na direção da fibra e estruturas em camadas, que pode ser consequência de uma organização induzida pelas nanopartículas esfoliadas da nanoargila. Ainda, as microscopias indicam estruturas orientadas de longo alcance, que são representativas do elevado grau de cristalinidade do compósito processado em baixa temperatura e que favorecem as melhorias da propriedade mecânica. Por sua vez, os nanocompósitos processados com maior temperatura de massa apresentam melhor compatibilidade entre a matriz polimérica e a fibra de vidro, porém grande quantidade de defeitos na matriz polimérica, Figuras 33c e 33d, que proporcionam prejuízos as propriedades mecânicas.

Figura 33 – Imagens de MEV dos compósitos processados com temperatura de massa de (a) e (b) $208,0^{\circ}\text{C}$, (c) e (d) $242,0^{\circ}\text{C}$.



Fonte: O autor

As imagens de microscopia eletrônica corroboram com a possibilidade de que a matriz polimérica do nanocompósito processado com menor temperatura de massa apresenta maior grau de cristalinidade. A orientação da matriz polimérica na direção da fibra é um indicativo do elevado nível de cisalhamento induzido pelo processo na direção de máquina. Maiores níveis de esfoliamentos associado com a baixa taxa de resfriamento favorecem o aumento do grau de cristalinidade e a formação de uma matriz de PA 6 com baixa quantidade de defeitos.

Desta forma, a propriedade mecânica de resistência a tração e de flexão são favorecidas pelo aumento do grau de cristalinidade definidas pelas condições de baixa taxa de resfriamento e as partículas de nanoargilas esfoliadas na direção de máquina devido a maior taxa de cisalhamento.

4.2.2 Avaliação do efeito da temperatura do molde

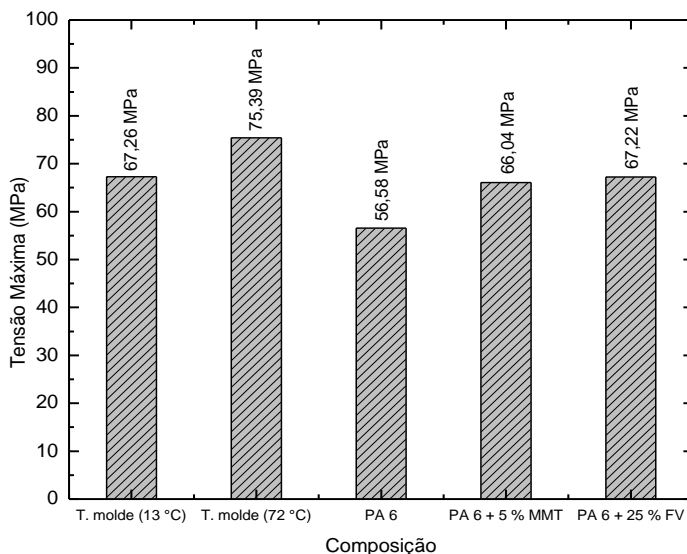
A Tabela 7 mostra que a temperatura do molde é estatisticamente significativa e tem efeito positivo na tensão máxima de tração. O aumento da temperatura de molde, para temperaturas fixas de massa, promove o aumento da tensão máxima por tração e da tensão máxima por flexão.

A Figura 34 apresenta os valores de tensão máxima de tração para duas condições de processamentos, comparando a variação da temperatura do molde de 13,0 °C para 72,0 °C, limites inferior e superior para este fator. As demais variáveis foram mantidas com valores correspondentes aos pontos centrais, com temperatura da massa de 225,0 °C, o percentual de fibra de 17,5 % e a pressão de injeção de 111 bar.

Como referências foram usados os valores de tensão máxima de tração da PA 6 + 5 % MMT, PA 6 + 25 % FV e a PA 6 pura.

Constata-se que o aumento da temperatura do molde de 13,0 °C para 72,0 °C provoca o aumento do valor da tensão máxima por tração em 12,1 %. Em comparação com as composições de referência, em temperaturas menores de molde, o valor da tensão máxima é muito próximo ao da PA 6 + 25 % FV, e apresenta valor médio de 67,26 MPa, enquanto que para temperaturas mais elevadas de molde o valor da tensão máxima é a maior de todas, com valor de 75,39 MPa.

Figura 34 – Valores médios de tensão máxima de tração para diferentes temperaturas de molde.



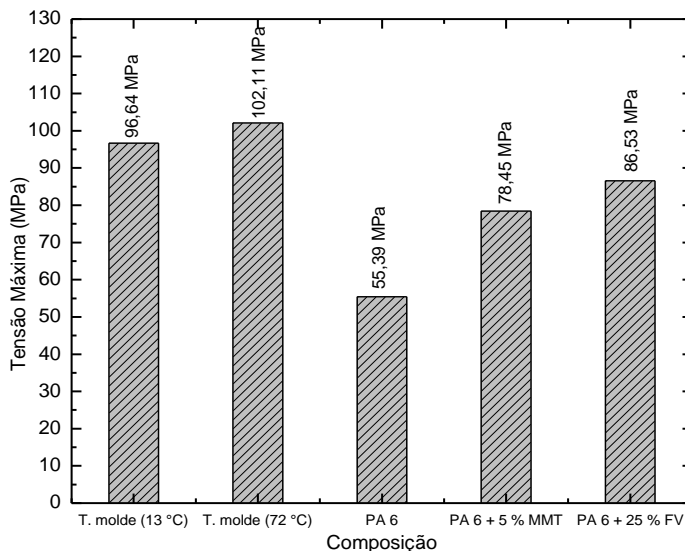
Fonte: O autor

A Tabela 9 mostra que a temperatura do molde é estatisticamente significativa e tem efeito positivo na tensão máxima de flexão. A Figura 35 apresenta os valores de tensão máxima de flexão para duas condições de processamentos, comparando a variação da temperatura do molde de 13,0 °C para 72,0 °C, limites inferior e superior para este fator. As demais variáveis foram as mesmas utilizadas para o processamento de amostras para os ensaios de tração assim como as referências utilizadas.

Observa-se que o aumento da temperatura do molde de 13,0 °C para 72,0 °C também provoca o aumento do valor da tensão máxima por flexão em 5,7 %. Em comparação com as composições de referência, em temperaturas menores de molde, o valor da tensão máxima de flexão é maior que o mais alto valor de referência, e apresenta valor médio de 96,64 MPa, enquanto que para temperaturas mais elevadas de molde o valor da tensão máxima é a maior de todas, com valor de 102,11 MPa.

Considerando que as condições de processamento (temperatura de massa, rotação de rosca, pressão e velocidade de injeção) até o bico de injeção são as mesmas, assim os efeitos nas propriedades mecânicas podem estar associados aos fenômenos que ocorrem no interior do molde e dos canais de injeção.

Figura 35 – Valores médios de tensão de flexão para diferentes temperaturas de molde.



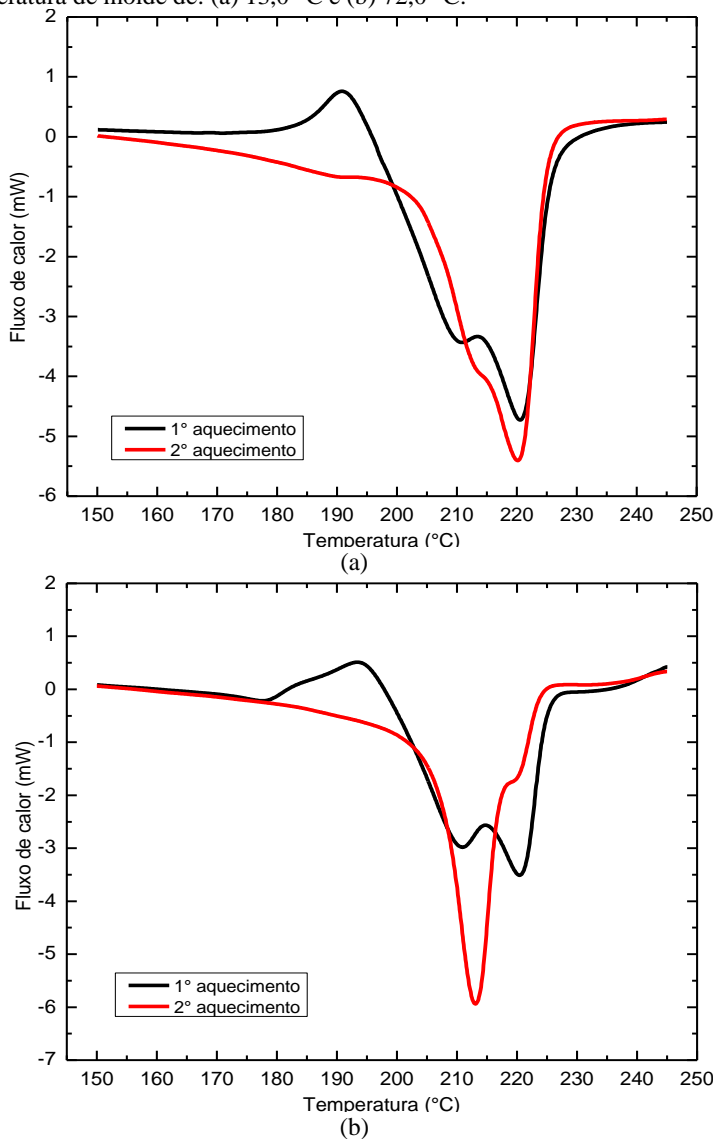
Fonte: o autor

Para temperaturas de molde menores e temperaturas de massa fixas, a taxa de resfriamento estabelecida no compósito injetado é maior. Liu et al., ao analisar o comportamento de cristalização de um nanocompósito polimérico resfriado com diferentes taxas de resfriamento, observou através de calorimetria exploratória diferencial (DSC) e de difração de raios X (DRX), que para o nanocompósito de PA 6 e montmorilonita, quanto maior a taxa de resfriamento, maior o grau de cristalinidade (LIU, 2002, 1383-1385).

A Figura 36 mostra o comparativo de termogramas obtidos por DSC em compósitos processados com diferentes temperaturas de molde. Os termogramas são apresentados em detalhe na região correspondentes a fusão das estruturas cristalinas da matriz polimérica e são correspondentes a primeira e segunda varredura térmica.

Os termogramas evidenciam a influência da temperatura do molde de injeção nas características estruturais da matriz polimérica com diferenças significativas entre os picos de fusão da primeira varredura térmica e da segunda varredura térmica. Observa-se uma significativa diferença entre a primeira varredura, que evidencia o efeito do processo, e na segunda varredura, ausente do histórico de processo.

Figura 36 – Termogramas de DSC para composição processada com temperatura de molde de: (a) 13,0 °C e (b) 72,0 °C.



Fonte: O autor

O termograma da primeira varredura térmica para a composição processada com temperatura de molde de 13,0 °C mostra a presença de

dois picos endotérmicos com temperatura de fusão de 211,0 °C e de 221,0 °C. Mostra também a formação de dois picos endotérmicos com temperatura de fusão de 213,0 °C e de 220,0 °C no termograma obtido na segunda varredura térmica. Esta diferença pode ser considerada significativa e reflete o grande efeito do processamento sobre a estrutura cristalina do nanocompósito. Para o compósito processado com temperatura de molde de 72,0 °C, os termogramas apresentam três picos endotérmicos com temperaturas de fusão de 178,0 °C, 211,0 °C e de 220,0 °C. Porém, a segunda varredura térmica mostra apenas dois picos endotérmicos com temperaturas de fusão de 213,0 °C e 220,0 °C.

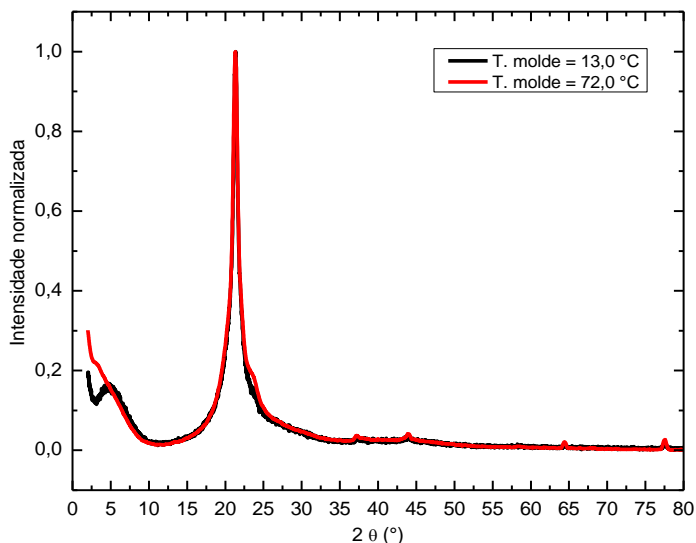
As características observadas são fortes indicativos de que diferentes taxas de resfriamento provocadas pelas temperaturas do molde de injeção provocam alterações na orientação das moléculas de PA 6, das partículas de MMT e/ou das FV, induzindo deformações significativas nas partículas da nanoargila que proporcionam o surgimento de estruturas organizadas, sensíveis as características definidas pelas condições de processo.

Os termogramas mostram diferenças significativas na quantidade de energia associada à fusão total da estrutura cristalina gerada durante o processamento dos nanocompósitos em função das temperaturas de molde empregadas. Os compósitos processados com menor temperatura de molde apresentam $\Delta H_{13^\circ\text{C}} = -570,70\text{mJ}$, enquanto para os processados com maior temperatura de molde $\Delta H_{72^\circ\text{C}} = -378,58\text{mJ}$.

O maior grau de cristalinidade para as composições processadas com temperaturas de moldes menores é provavelmente devido às altas taxas de resfriamento impostas. Devido à baixa temperatura das cavidades do molde e dos canais de injeção, a matriz polimérica rapidamente é solidificada e sua viscosidade aumentada, e o fluxo do material ocorre com maior taxa de cisalhamento até a conformação do nanocompósito. Em condições de maior taxa de cisalhamento o aumento do grau de esfoliação das nanopartículas de nanoargila no compósito é favorecido. A Figura 37 mostra os difratogramas de raios X para os compósitos processados com baixas e elevadas temperaturas de molde e temperatura de massa fixa. O pico de baixo ângulo ($2\theta = 5^\circ$) não sofre deslocamento e é menos intenso nas condições de processo com temperatura de molde 13,0°C, indicando maior grau de esfoliação. Trabalhos indicam que as nanoargilas com maior taxa de esfoliação favorecem os mecanismos de nucleação e apresenta o comportamento equivalente a agente de nucleação, porém com a formação de grandes quantidades, porém pequenos, cristalitos. Liu observou que a adição de montmorilonita acelera a cristalização, mas tem um efeito pequeno na

temperatura inicial de cristalização. Concluiu então que a nanoargila atua como agente de nucleação e acelera o processo de cristalização durante o resfriamento do material e que a inclusão deste material influencia no mecanismo de nucleação e de crescimento dos cristais da poliamida (LIU, 2002, 1383-1385).

Figura 37 – Difratogramas das composições processadas com diferentes temperaturas de molde.



Fonte: O autor

A partir da análise do difratograma de raios X da Figura 37 observa-se também que para o compósito processado com temperatura de molde de 72,0 °C o pico de baixo ângulo apresenta um deslocamento, que pode ser resultado da intercalação das cadeias da PA 6 nas lamelas da nanoargila.

O processo de intercalação pode ter sido favorecido devido ao aumento do tempo para a solidificação da massa do compósito no interior do molde. Com temperaturas maiores para as cavidades dos moldes e dos canais de injeção, a massa fundida do compósito leva maior tempo para a solidificação. Enquanto permanece em estado fundido no interior do molde, sob pressão de injeção, é favorecido o processo de intercalação das moléculas de poliamida nas nanopartículas da nanoargila.

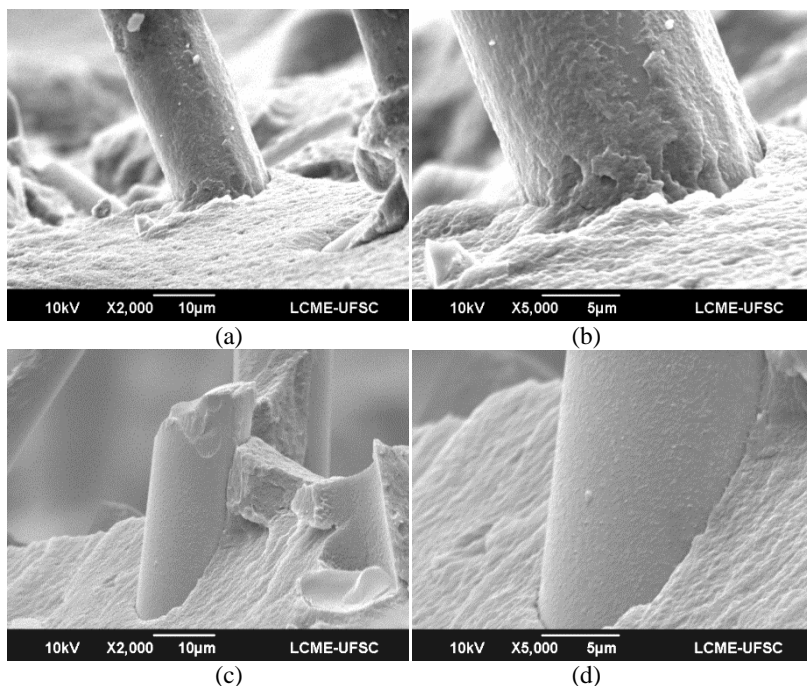
De modo geral, o processamento do compósito por injeção com baixas temperaturas de molde proporciona ao material maiores taxas de resfriamento, porém maiores taxas de cisalhamento devido ao aumento da viscosidade durante o processo de conformação. O aumento da taxa de cisalhamento promove o aumento do grau de esfoliação das nanopartículas de nanoargila, que atuam como agentes de nucleação e formam grandes quantidades de cristalitos, porém de curto alcance devido à baixa mobilidade das moléculas.

Apesar do nanocompósito processado em temperatura de molde mais baixa apresentar maior grau de cristalinidade, os valores de tensão máxima de tração e tensão máxima de flexão são menores que o processado em maiores temperaturas de molde. Este efeito deve-se provavelmente a indução de muitas falhas nos contornos dos cristalitos. Como a quantidade de cristalitos é grande e de curto alcance, a região de interface é muito grande e induz grandes quantidades de defeitos à matriz do nanocompósito, que resulta no prejuízo das propriedades mecânicas.

A Figura 38 apresenta imagens de MEV de compósitos processados com diferentes temperaturas de molde. É possível observar que nas composições processadas em menores temperaturas de molde, Figuras 38a e 38b, há maior quantidade de defeitos na matriz do nanocompósito, o que prejudica as propriedades mecânicas, mesmo com boa adesão interfacial. Já as imagens de composições processadas em condições com maior temperatura de molde, Figuras 38c e 38d, apesar de apresentarem pior adesão interfacial entre a fibra e a matriz, a quantidade de defeitos na matriz é muito menor. Embora o grau de cristalinidade seja menor os cristalitos apresentam longo alcance e a quantidade de interfaces é menor. Como consequência a propriedade mecânica é melhorada.

Desta forma, apesar da composição processada em menores temperaturas de molde possuir maior grau de cristalinidade, apresenta valores de tensão de tração e flexão menores que nas composições de maior temperatura de molde, pois a melhor adesão interfacial e o maior grau de cristalinidade não foram suficientes para compensar a grande quantidade de defeitos na matriz de poliamida, tornando a composições processadas em temperaturas de molde maiores as de maior resistência mecânica de tração e flexão.

Figura 38 – Imagens de MEV dos compósitos processados com temperatura de molde de (a) e (b) 13 °C, (c) e (d) 72 °C.



O autor

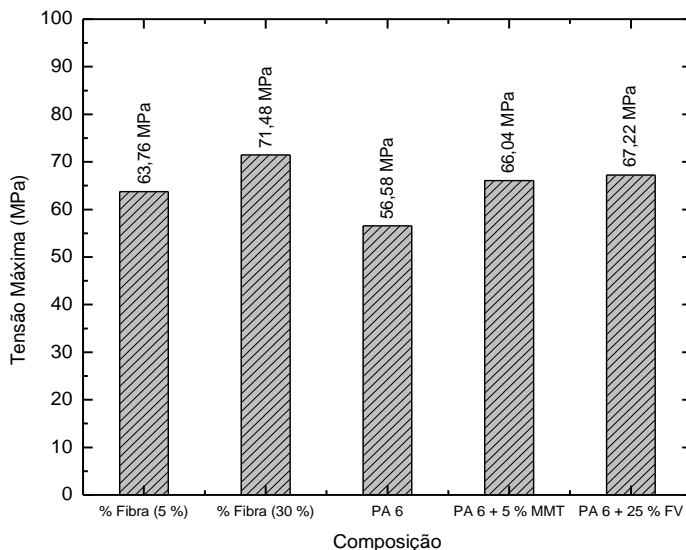
4.2.3 Avaliação do efeito do percentual de fibra de vidro

A Tabela 7 mostra que o percentual de fibra de vidro é estatisticamente significativo e tem efeito positivo na tensão máxima de tração. A Figura 39 apresenta os valores de tensão máxima de tração para duas composições, comparando a variação do percentual de fibra de vidro de 5 % para 30 %, limite inferior e superior para este fator. As demais variáveis foram mantidas com valores correspondentes aos pontos centrais, com temperatura de massa de 225,0 °C, temperatura do molde de 42,5 °C, pressão de injeção de 111 bar e o fluxo de massa 55%.

Como referências foram usados os valores de tensão máxima da poliamida 6 com 5 % de montmorilonita e sem fibra de vidro (PA 6 + 5

% MMT), poliamida com 25 % de fibra de vidro e sem montmorilonita (PA 6 + 25 % FV) e a poliamida 6 pura (PA 6).

Figura 39 – Valores médios de tensão máxima de tração para diferentes percentuais de fibra de vidro.



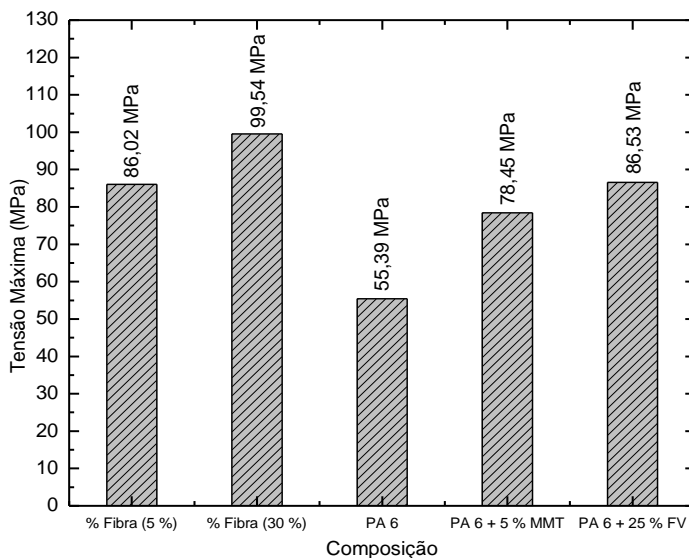
Fonte: O autor

Constata-se que o aumento do percentual de fibra de 5 % para 30 % promove o aumento do valor da tensão máxima por tração em 12,1 %. Em comparação com as composições de referência, no menor percentual de fibra, o valor da tensão máxima é menor que as composições com 5 % de MMT e 25 % de fibra e maior que a PA pura, com valor médio de 63,76 MPa, enquanto que para o maior percentual de fibra de vidro o valor de tensão máxima de tração é o maior, com valor médio de 71,48 MPa.

A Tabela 9 também mostra que o percentual de fibra de vidro é estatisticamente significativo e tem efeito positivo na tensão máxima de flexão.

A Figura 40 apresenta os valores de tensão máxima de flexão para duas composições, comparando a variação do percentual de fibra de vidro de 5 % para 30 %, limite inferior e superior para este fator. As demais variáveis foram as mesmas utilizadas para o processamento de amostras para os ensaios de tração assim como as referências utilizadas.

Figura 40 – Valores de tensão máxima de flexão para diferentes percentuais de fibra de vidro.



Fonte: O autor

Constata-se que o aumento do percentual de fibra de 5 % para 30 % promove o aumento do valor da tensão máxima por flexão em 15,7 %. Em comparação com as composições de referência, no menor percentual de fibra, o valor da tensão máxima de flexão é praticamente igual à composição de referência com 25 % de fibra e maior que as demais, com valor médio de 86,02 MPa, enquanto que para o maior percentual de fibra de vidro o valor de tensão máxima de flexão é maior de todas as composições, com valor médio de 99,54 MPa.

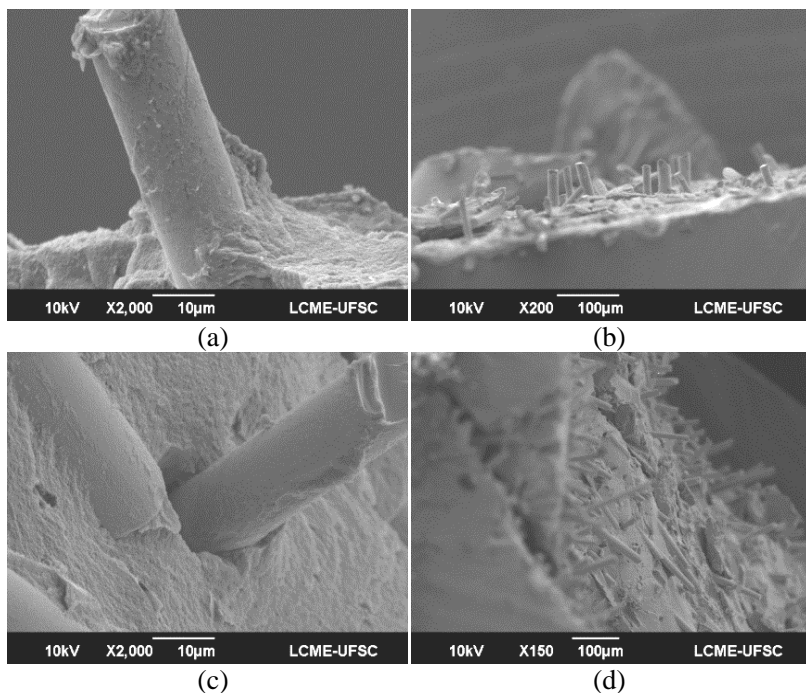
O aumento da tensão máxima de tração e também de flexão com o aumento do percentual de fibra de vidro está relacionado com a maior interação entre carga de reforço e matriz polimérica. As fibras também são chamadas de material de reforço, visto que são as fibras que são responsáveis para conferir as propriedades de resistência mecânica e rigidez (ABMACO, 2010, p. 237). Neste caso, a fibra de vidro está agindo como carga de reforço, pois aumenta a tensão máxima de tração e flexão.

Como comprovado pelos testes mecânicos, a inclusão de fibras de vidro promove o aumento da tensão de tração e de flexão. O aumento do percentual de fibras no compósito aumenta a tensão máxima de tração e

flexão, pois com maior quantidade de fibras dispersas na matriz maior será a quantidade de esforços que podem ser transferidos pela matriz às fibras. Segundo CALLISTER JÚNIOR 2008 e MARINUCCI 2011, as propriedades finais dos compósitos dependem de vários fatores, sendo que os principais são: as propriedades das fases constituintes, as quantidades relativas e a geometria da fase dispersa, ou seja, forma, tamanho, distribuição e orientação das partículas e também da adesão fibra/matriz. (CALLISTER JÚNIOR, 2008, p. 423, MARINUCCI, 2011, p.22). Assim, com o aumento do percentual de fibras ocorre o aumento dos elementos de reforços e consequentemente a melhoria da propriedade de resistência mecânica do nanocompósito (MOUHMD, B. et. al., 2006, p 551, YOO, Y. et. al. 2011, p. 11, CALLISTER JÚNIOR, 2008, p. 423, MARINUCCI, 2011, p.22).

A Figura 41 mostra imagens de microscopia eletrônica de varredura para os nanocompósitos com diferentes percentuais de fibra.

Figura 41 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura do nanocompósito processado com percentual de fibra de (a) e (b) 10 %, (c) e (d) 25 %.



Fonte: O autor

As imagens mostram que ocorre boa interação entre as fibras de vidro e a matriz polimérica do nanocompósito. A boa interação garante a ação da fibra de vidro como um elemento de reforço, que promove o aumento da tensão máxima por tração e tensão máxima de flexão. É possível observar o alinhamento preferencial das fibras na direção de injeção, efeito que está associado ao processo de injeção pela elevada taxa de cisalhamento induzida. Da mesma forma observa-se a maior quantidade de fibra devido ao aumento do percentual de fibra na composição.

4.3 AVALIAÇÃO DO EFEITO DA VELOCIDADE DE INJEÇÃO, DA PRESSÃO DE INJEÇÃO E DO PERCENTUAL DE FIBRAS DE VIDRO NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS, MORFOLÓGICAS E TÉRMICAS DO COMPÓSITO PA/FV/MMT

A Tabela 11 mostra os resultados para a tensão máxima por tração e tensão máxima por flexão para os testes com corpos de prova produzidos com diferentes pressões de injeção e percentuais de fibra de vidro.

Tabela 11 – Valores de tensão máxima de tração e de tensão máxima de flexão para diferentes velocidades de injeção, pressões de injeção e percentuais de fibras.

Experi- mento	Pressão de injeção (bar)	Conc. Fibra (%)	Tensão Máxima de Tração (MPa)	Desvio Padrão (MPa)	Tensão Máxima de Flexão (MPa)	Desvio Padrão (MPa)
1	90,00	10,00	59,45	3,36	93,42	0,99
2	90,00	25,00	67,76	3,35	105,52	1,53
3	132,00	10,00	59,85	5,42	96,72	0,59
4	132,00	25,00	69,56	1,48	101,69	4,02
11	75,68	17,50	64,14	4,67	100,66	0,70
12	146,33	17,50	64,85	2,80	90,05	1,24
13	111,00	4,89	58,46	2,05	79,65	0,96
14	111,00	30,11	67,96	3,54	98,13	0,38
15	111,00	17,50	55,73	4,27	91,19	0,83

Fonte: O autor

Os resultados indicam variações significativas tanto para os valores de resistência máxima por tração quanto por flexão. A análise de variância indica que as duas variáveis, pressão de injeção e percentual de fibras são estatisticamente significativas para a tensão máxima por tração, Tabelas 12 e 13, e tensão máxima por flexão Tabelas 14 e 15.

O valor de 0,82 para o coeficiente de correlação para os resultados de tração e também para flexão indica que os modelos estatísticos aplicados podem ser considerados satisfatórios.

Tabela 12– Tabela de efeitos estimados para a tensão máxima de tração em função da pressão de injeção e percentual de fibra.

Variáveis	Efeito	Erro Padrão	t(6)	p	-91,8%	+91,8%
Média	58,52	2,40	24,40	0,00	53,52	63,53
(1)Pressão de Injeção (bar) (L)	0,66	1,84	0,36	0,73	-3,18	4,50
Pressão de Injeção (bar) (Q)	5,57	2,23	2,49	0,05	0,91	10,23
(2)% de Fibra(L)	7,50	1,84	4,08	0,01	3,66	11,34
% de Fibra(Q)	4,68	2,24	2,09	0,08	0,01	9,34
Interação 1L e 2L	-0,26	2,41	-0,11	0,92	-5,28	4,76

* Em negrito as variáveis estatisticamente significativas. Fonte: O autor

Tabela 13 – Tabela ANOVA para tensão máxima de tração em função da pressão de injeção e percentual de fibra.

Variáveis	SS	df	MS	F	p
(1)Pressão de Injeção (bar) (L)	1,51	1,00	1,51	0,13	0,73
Pressão de Injeção (bar) (Q)	71,99	1,00	71,99	6,22	0,05
(2)% de Fibra(L)	192,17	1,00	192,17	16,61	0,01
% de Fibra(Q)	50,59	1,00	50,59	4,37	0,08
Interação 1L e 2L	0,13	1,00	0,13	0,01	0,92
Erro	69,42	6,00	11,57		
Total SS	378,53	15,00			

* Em negrito as variáveis estatisticamente significativas. Fonte: O autor

O início deste capítulo de resultados e discussões apresenta o efeito do percentual de fibra na tensão máxima de tração e de flexão. Desta forma, nesta etapa não serão discutidos o efeito deste fator, e sim, apenas da pressão de injeção.

Tabela 14 – Tabela de efeitos estimados para a tensão máxima de flexão em função da pressão de injeção e percentual de fibra.

Variáveis	Efeito	Erro Padrão	t(54)	p	-97,4%	+97,4%
Média	90,16	1,35	66,68	0,00	87,06	93,25
(1)Pressão de Injeção (bar)(L)	-4,59	1,04	-4,43	0,00	-6,97	-2,22
Pressão de Injeção (bar)(Q)	4,14	1,26	3,28	0,00	1,25	7,02
(2)% Fibra(L)	11,91	1,04	11,47	0,00	9,53	14,29
% Fibra(Q)	-0,43	1,26	-0,34	0,74	-3,31	2,46
Interação 1L e 2L	-3,11	1,36	-2,30	0,03	-6,22	-0,01

* Em negrito as variáveis estatisticamente significativas. Fonte: O autor

Tabela 15– Tabela ANOVA para tensão máxima de flexão em função do fluxo de massa, pressão de injeção e percentual de fibra.

Variáveis	SS	df	MS	F	p
(1) Pressão de Injeção (bar)(L)	288,04	1,00	288,04	19,58	0,00
Pressão de Injeção (bar)(Q)	158,72	1,00	158,72	10,79	0,00
(2)% Fibra(L)	1.936,82	1,00	1.936,82	131,67	0,00
% Fibra(Q)	1,70	1,00	1,70	0,12	0,74
Interação 1L e 2L	77,56	1,00	77,56	5,27	0,03
Erro	794,33	54,00	14,71		
Total SS	4.366,38	63,00			

* Em negrito as variáveis estatisticamente significativas. Fonte: O autor

Através das análises estatísticas pode-se concluir com 95,3 % de certeza que a pressão de injeção afeta positivamente a propriedade tensão máxima de tração. Com 99,8 % de certeza também se pode afirmar que ocorre interação positiva entre a pressão de injeção e o percentual de fibras para a tensão de flexão.

Pode-se também afirmar com 99,8 % de certeza que a pressão de injeção afeta a propriedade de flexão, entretanto, a tabela de efeitos estimados, Tabela 14, mostra que o coeficiente quadrático da pressão de injeção na tensão máxima de flexão é estatisticamente significativo e com efeito positivo, enquanto que o coeficiente linear é negativo e com valor próximo. Assim, como o efeito quadrático é maior, é possível considerar que o efeito da pressão de injeção na tensão de flexão também é positivo, assim como na tração.

De modo geral, é possível afirmar com grande confiabilidade, que a pressão de injeção influi significativamente na propriedade de resistência a tração e flexão do compósito. O estudo detalhado a respeito dos efeitos destes fatores nas propriedades de tração e de flexão é importante para a futura aplicação do compósito.

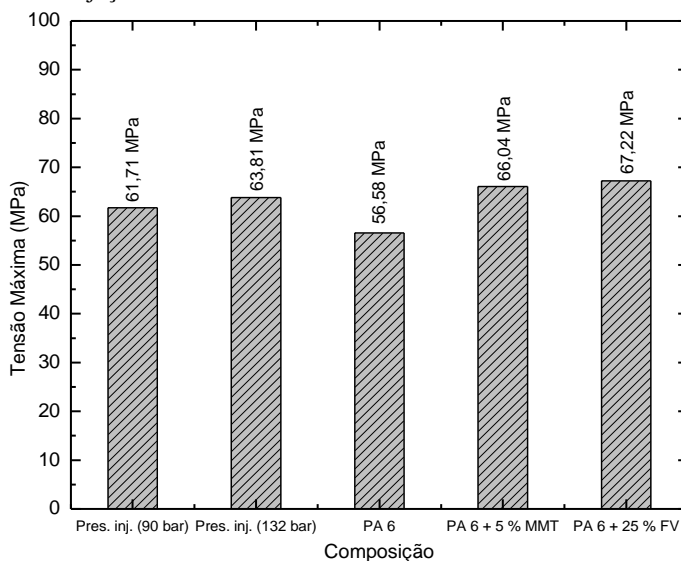
4.3.1 Avaliação do efeito da pressão de injeção

A Tabela12 mostra que a pressão de injeção é estatisticamente significativa e tem efeito positivo na tensão máxima de tração. Assim, o aumento da pressão de injeção do compósito melhora a propriedade de resistência à tração. A Figura 42 apresenta os valores de tensão máxima de tração para duas condições de processamentos, comparando as condições de baixa e alta pressão de injeção 90 bar e 132 bar. As demais variáveis são mantidas com valores correspondentes aos pontos centrais,

com temperatura de massa de 225 °C, temperatura do molde de 42,5 °C e o percentual de fibra de 17,5 %.

Como referências foram usados os valores de tensão máxima da poliamida 6 com 5 % de montmorilonita e sem fibra de vidro (PA 6 + 5 % MMT), poliamida com 25 % de fibra de vidro e sem montmorilonita (PA 6 + 25 % FV) e a poliamida 6 pura (PA 6).

Figura 42 – Valores médios de tensão máxima de tração para diferentes pressões de injeção.



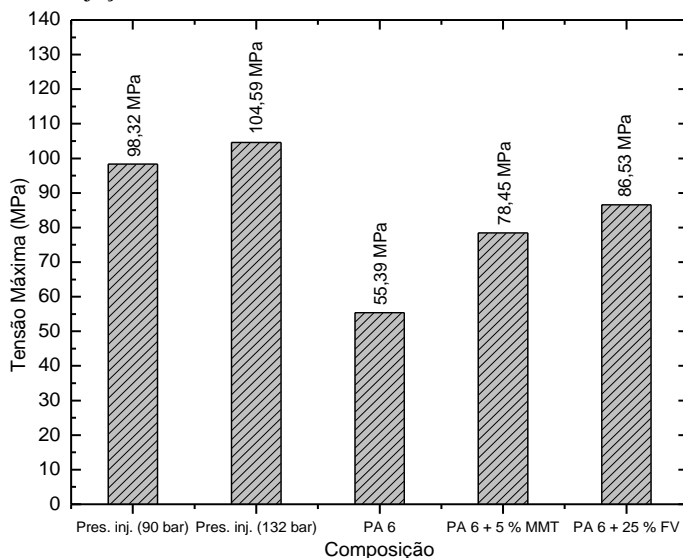
Fonte: O autor

Constata-se que o aumento da pressão de injeção de 90 bar para 132 bar provoca pequeno aumento do valor da tensão máxima por tração de 3,4 %. Em comparação com as composições de referência, os valores das tensões máximas das composições processadas com 90 bar, 61,71 MPa e 132 bar, 63,81 MPa são pouco menores que as composições de PA 6 + 5% MMT e PA 6 + 25 % FV.

A Tabela 14 mostra que a pressão de injeção é estatisticamente significativa e tem efeito positivo na tensão máxima de flexão. A Figura 43 apresenta os valores de tensão máxima de flexão para duas condições de processamentos, comparando a variação da pressão de injeção de 90 bar para 132 bar. As demais variáveis foram as mesmas utilizadas para o

processamento de amostras para os ensaios de tração assim como as referências utilizadas.

Figura 43 – Valores médios de tensão máxima de flexão para diferentes pressões de injeção.



Fonte: O autor

Constata-se que o aumento da pressão de injeção de 90 bar para 132 bar provoca o aumento do valor da tensão máxima por flexão de cerca de 6,4 %. Em comparação com as composições de referência, na menor pressão de injeção, o valor da tensão máxima de flexão é maior que as composições de referência com valor médio de 98,32 MPa, e para a maior pressão de injeção o valor de 104,59 MPa é o maior de todos os valores.

A Figura 44 mostra o comparativo de termogramas obtidos por calorimetria diferencial de varredura em amostras dos nanocompósitos processados com diferentes pressões de injeção. Os termogramas são apresentados em detalhe na região correspondentes a fusão das estruturas cristalinas da matriz polimérica e são correspondentes a primeira e segunda varredura térmica.

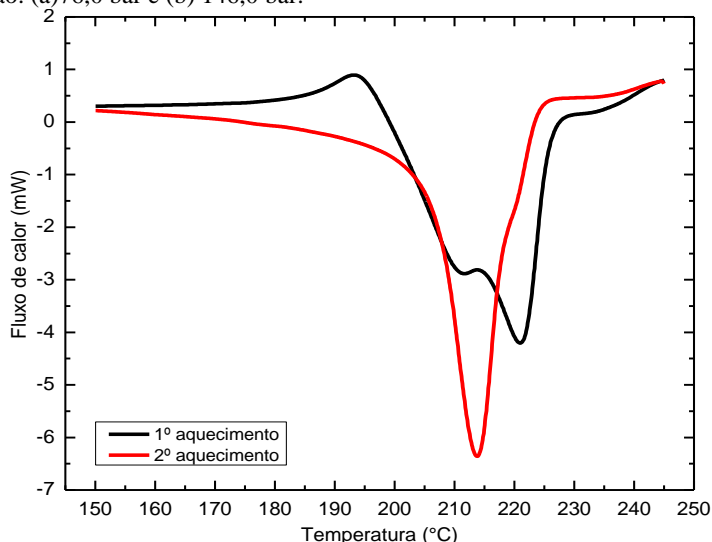
Os termogramas evidenciam a grande influência do processo de injeção nas características estruturais da matriz polimérica com diferenças significativas entre os picos de fusão da primeira varredura

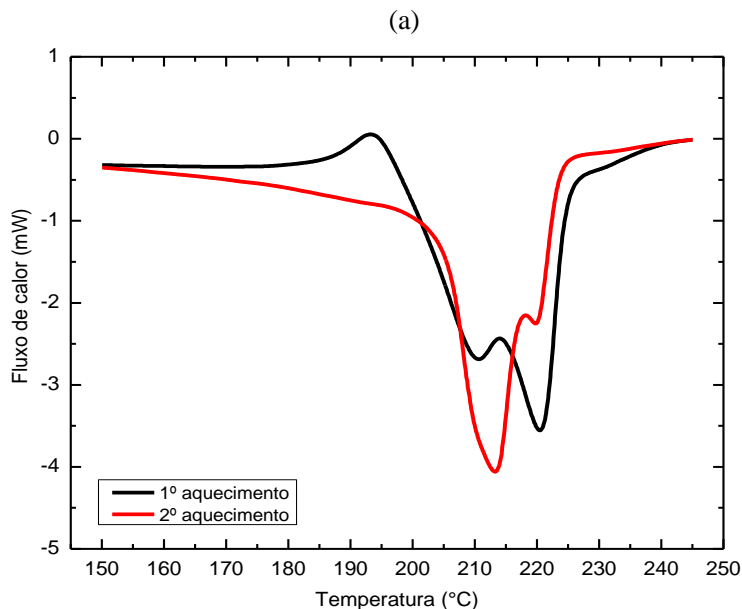
térmica e da segunda varredura térmica. Na primeira varredura o efeito do processo reflete em dois ou mais picos de fusão nos termogramas, enquanto que na segunda varredura, eliminado o efeito do processo, observa-se a formação de dois picos de fusão com intensidade e formato diferentes. Os termogramas da primeira varredura térmica para ambos os valores de pressão de injeção mostram a presença de dois picos bem definidos, formados com temperatura de fusão de 211,0 °C, e 221,0 °C. O pico de maior temperatura de fusão além de maior magnitude tem maior área na primeira varredura térmica que na segunda varredura. Esta diferença deve-se ao aumento na quantidade desta organização na estrutura induzida pelo processo de injeção.

Esta diferença pode ser considerada significativa e reflete o grande efeito do processamento sobre a estrutura cristalina do nanocompósito.

Os termogramas mostram diferenças significativas na quantidade de energia associada à fusão total da estrutura cristalina gerada durante o processamento dos nanocompósitos em função das pressões de injeção empregadas. Os compósitos processados com maior pressão de injeção apresentam $\Delta H_{146,0\text{bar}} = -369,37 \text{ mJ}$, enquanto que para os processados com menor pressão de injeção $\Delta H_{76\text{bar}} = -453,76 \text{ mJ}$. O aumento da pressão de injeção diminui o grau de cristalinidade do nanocompósito.

Figura 44 – Termogramas de DSC para composição processada com pressão de injeção: (a) 76,0 bar e (b) 146,0 bar.





(b)

Fonte: O autor

Esta diferença deve-se provavelmente ao fato de que com menores pressões de injeção a mobilidade das cadeias poliméricas na matriz fundida é maior. Assim, é facilitada organização durante o resfriamento do nanocompósito e das moléculas de PA em baixas pressões e formação de uma matriz polimérica com maior grau de cristalinidade.

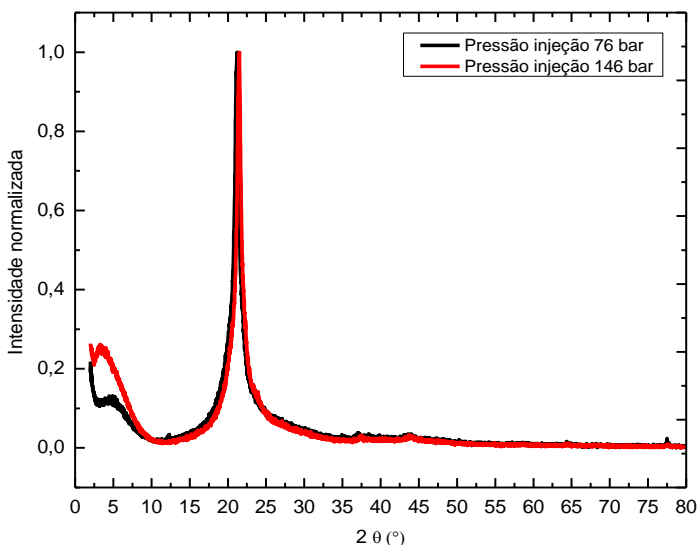
Outro fator que pode colaborar para o aumento do grau de cristalinidade é o maior grau de esfoliação da nanoargila, que pode comportar-se como agente de nucleação favorecendo a cristalização da poliamida. Os resultados de difração de raios X mostram que com baixas pressões as nanopartículas de nanoargila apresentam maior grau de esfoliação, Figura 45. Nestas condições, as nanopartículas de nanoargila esfoliadas podem favorecer também o aumento do grau de cristalinidade da matriz polimérica.

Assim, em baixas pressões de injeção as nanopartículas de nanoargila apresentam maior grau de esfoliamento e mobilidade para as moléculas de PA é maior. A maior mobilidade favorece a nucleação e

crescimento dos cristalitos de PA induzidos pelas nanopartículas de nanoargila esfoliadas, conduzindo ao maior grau de cristalinidade.

A Figura 45 apresenta difratogramas das composições processadas em diferentes pressões de injeção. A partir de difratogramas de raios X é possível avaliar o grau de intercalação ou de esfoliação das nanoargilas.

Figura 45 – Difratogramas de composições processadas com diferentes pressões de injeção.



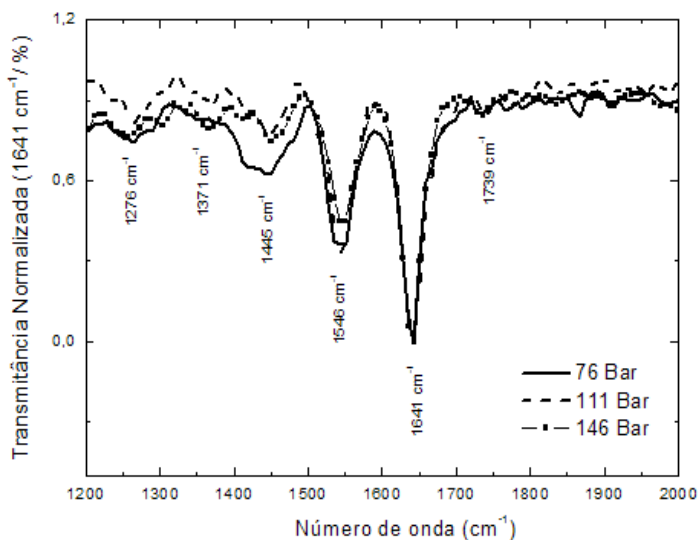
Fonte: O autor

É possível observar nos difratogramas da Figura 45 que o pico em baixo ângulo do nanocompósito processado com pressão de injeção de 76,0 bar é menos intenso que o pico referente à composição de 146,0 bar e que não sofreu deslocamento. O difratograma do nanocompósito processado com maior pressão apresenta um pico de baixo ângulo mais intenso e deslocado para ângulos menores, sendo um indicativo do menor grau de esfoliamento e da intercalação da nanoargila.

A maior intercalação da nanoargila na matriz polimérica em maiores pressões de injeção ocorre possivelmente devido ao maior esforço que é exercido sobre as moléculas de PA, que favorece a intercalação das moléculas de PA nas lamelas das nanopartículas de nanoargila.

A Figura 46 mostra os resultados de FTIR para amostras de nanocompósitos produzidos com diferentes pressões de injeção. Os resultados não apresentam indicativos significativos de degradação pelo aumento de taxa de cisalhamento com o aumento da pressão de injeção, pois não apresenta um aumento significativo da magnitude do pico da banda de 1739 cm^{-1} referente ao grupo C=O.

Figura 46 – Espectro de FTIR do nanocompósito processado com diferentes pressões de injeção.



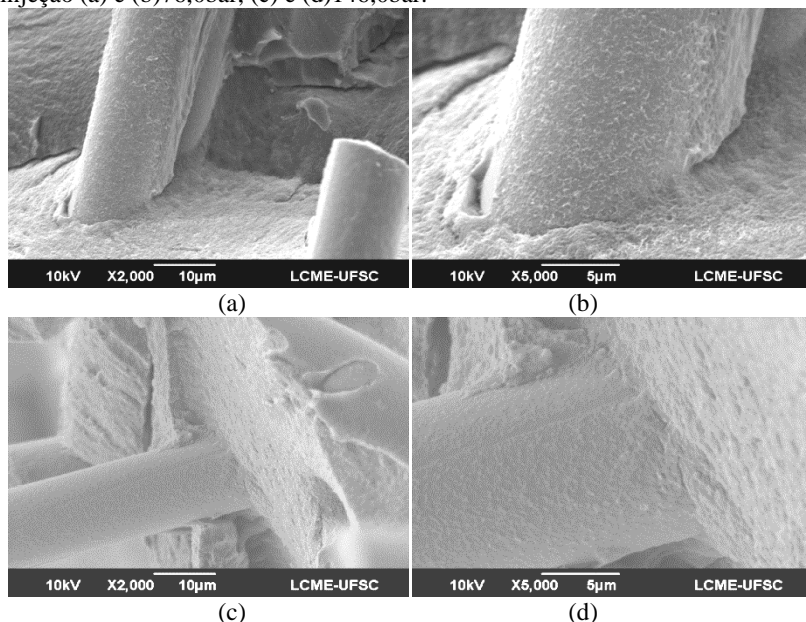
Fonte: O autor

A Figura 47 mostra imagens em detalhes de regiões onde foram rompidos corpos de prova dos nanocompósitos processados com pressões de injeção diferentes. Observa-se que para os nanocompósitos processados com baixa pressão de injeção, Figuras 47a e 47b, as interfaces entre a matriz de PA e as FV não apresentam boa compatibilização, e a matriz polimérica apresenta aparentemente maior quantidade de defeitos, podendo prejudicar as propriedades mecânicas do compósito.

Por sua vez, os nanocompósitos processados com maior pressão de injeção, a interação interfacial fibra/matriz é melhor e apresenta menor quantidade de defeitos na matriz polimérica, o que proporciona melhores propriedades mecânicas, Figuras 47c e 47d.

O aumento da pressão de injeção promove maior aproximação durante o tempo de resfriamento do nanocompósito e consequentemente melhores interfaces entre as fibras de vidro e a matriz de PA. Embora em condições de maiores pressões de injeção a matriz polimérica cristaliza com menor grau de cristalinidade o número de defeitos é menor e consequentemente as propriedades mecânicas são favorecidas.

Figura 47 – Imagens de MEV dos compósitos processados com pressões de injeção (a) e (b) 76,0bar, (c) e (d) 146,0bar.



Fonte: O autor

As imagens de microscopia eletrônica indicam que compósitos processados com maiores pressões de injeção apresentam melhor compatibilidade entre a fibra e a matriz e menor quantidade de defeitos na matriz polimérica. É provável que estas melhores propriedades morfológicas do compósito proporcionem o melhor desempenho das propriedades mecânicas de tração e de flexão, sendo mais significativas que o maior grau de cristalinidade e maior grau de esfoliação do compósito processada em menor pressão de injeção.

5 CONCLUSÃO

Após a realização dos estudos com o objetivo de avaliar os efeitos de parâmetros específicos do processo de injeção nas propriedades mecânicas do nanocompósito de Poliamida6/Fibra de Vidro/Montmorilonita, pode-se concluir que os parâmetros de injeção têm efeito significativo nas propriedades mecânicas do compósito.

O estudo mostra que o aumento da temperatura do molde, da pressão de injeção e do percentual de fibra proporciona melhorias nas propriedades de tensão máxima de tração e da tensão máxima de flexão.

Concluiu-se que o aumento da temperatura do molde proporciona a redução da taxa de resfriamento, que por sua vez diminui o grau de cristalinidade. Por outro lado, ocorre o aumento da intercalação entre as cadeias poliméricas e as camadas da nanoargila e a formação da estrutura com menor quantidade de defeitos, proporcionando a melhoria das propriedades mecânicas estudadas.

O aumento da pressão de injeção proporciona a redução do grau de cristalinidade, por outro lado, aumenta a intercalação entre as camadas da nanoargila e as cadeias da poliamida. O aumento da pressão também proporciona uma melhor adesão interfacial fibra de vidro/matriz polimérica e também a menor quantidade de defeitos na matriz da poliamida. Como consequência destes fatores, o aumento da pressão de injeção proporciona o aumento das tensões máximas de tração e flexão.

O acréscimo do percentual de fibra provocou o aumento da tensão máxima de tração e de flexão. Isso ocorre pois as fibras de vidro se comportam efetivamente como elementos de reforço da matriz. Quanto maior a quantidade de fibra, maior será a capacidade de transferência de carga da matriz polimérica para as fibras, porém, há um limite no percentual da fibra.

O estudo também apresenta que o aumento da temperatura da massa causa prejuízos nas propriedades mecânicas estudadas. O acréscimo à temperatura da massa provoca a redução do grau de cristalinidade e também do grau de esfoliação da nanoargila, e o aumento dos defeitos na matriz de poliamida. Também é possível observar que nanocompósitos processados com maiores temperaturas de massa sofrem maior degradação das cadeias poliméricas. Como consequência, o aumento da temperatura da massa proporciona prejuízos nas propriedades de tensão máxima de tração e tensão máxima de flexão.

Ao final do estudo é possível concluir que as alterações dos parâmetros de processo alteram significativamente a estrutura do nanocompósito, e por consequência, as propriedades mecânicas do material.

Assim, para o processamento do nanocompósito de poliamida 6/fibra de vidro/montmorilonita é necessário definir e controlar os parâmetros de processo para alcançar as propriedades desejadas.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como sugestão para futuros estudos, é estender as investigações para outras propriedades do nanocompósito, como módulo de elasticidade, resistência ao impacto, estabilidade dimensional, absorção de água, flamabilidade, propriedade de barreira entre outras.

Poderão também ser estudados outros parâmetros de processo, como por exemplo, a rotação da rosca injetora, a velocidade de injeção, o tempo de resfriamento no molde de injeção,

7 REFERÊNCIAS

AKAY, M. O'REGAN, D. F. Fracture Behaviour of Glass Fibre Reinforced Polyamide Mouldings. **Polymer Testing**. v. 14, p. 149-162, 1995.

ALBUQUERQUE, Jorge A. C. **Planeta Plástico**: Tudo o que você precisa saber sobre plásticos. Porto Alegre: Sagra Luzzatto, 2000. 285 p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM. D 638: Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics. Staff. Cincinnati, 1993. Section 8 – Plastics, V. 08-01.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM. D 790: Standard Test Methods for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulating Materials. Staff. Cincinnati, 1993. Section 8 – Plastics, V. 08-01.

ANADÃO, Priscila. **Tecnologia de Nanocompósitos**: Polímero/argila. São Paulo: Artliber, 2012. 112 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE MATERIAIS COMPÓSITOS. **Compósitos I**: Materiais, Processos, Aplicações, Desempenhos e Tendências. São Paulo: Abmaco, 623 p.

BERNASCONI, et al. Effect of reprocessing on the fatigue strength of a fiberglass reinforced polyamide. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**. v. 38, p. 710-718, 2007.

CALLISTER JÚNIOR, Willian D. **Ciência e Engenharia de Materiais**: Uma Introdução; Tradução de Sérgio Murilo Stamile Soares. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2008. 705 p.

CAMEO, Museum of fine Arts, Boston. IR spectrum of Nylon 6. Disponível em:

http://cameo.mfa.org/browse/record.asp?subkey=6499&material_page=images. Acesso dia 08 jan 2013.

CANEVAROLO JUNIOR, Sebastião V. **Ciência dos Polímeros**: Um texto básico para tecnólogos e engenheiros. São Paulo: Artliber, 2006. 277 p.

CANEVAROLO JUNIOR, Sebastião V. **Técnicas de caracterização de polímeros**. São Paulo: Artliber, 2003. 448 p.

CHAWLA, K.K. **Composite materials**: Science and engineering. 2nd ed. New York: Springer, 1998. 483p.

CHEREMISINOFF, Nicholas P. **Handbook of Engineering Polymeric Materials**. New York: Marcel Dekker, 1997. 881 p.

CLIFFORD, M. J. WAN, Tong. Fibre reinforced nanocomposites: Mechanical properties of PA6/clay and glass fibre/PA6/clay nanocomposites. **Polymer**. v. 51, p. 535-539, 2010.

COELHO, Paulo H. da S. L. **Estudo do efeito de compatibilização de argilas organofílicas em blendas imiscíveis de poliamida 6 e polietileno de baixa densidade**. 2010. 144 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

DIAS, Marcos, et al. Highly filled clay polypropylene nanocomposites prepared by *in situ* polymerization with clay-supported magnesium/titanium catalysts. **Applied Catalysis A: General**. v. 403, p. 48-57, 2011.

EVORA, Maria Cetal. Comparação de Técnicas FTIR de Transmissão, Reflexão e Fotoacústica na Análise de Poliamida-6, Reciclada e Irradiada. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**. V. 12, nº 1, p. 60-68, 2002.

EVORA, Maria C., et al. Comparação de Técnicas FTIR de Transmissão, Reflexão e Fotoacústica na Análise de Poliamida-6, Reciclada e Irradiada. **Polímeros**. v. 12, p. 2002.

FERMINO, Danilo. M. **Estudo das propriedades mecânicas, reológicas e térmicas de nanocompósito de HMSPP (polipropileno com alta resistência do fundido) com uma bentonita brasileira**. 2011. 113 f. Dissertação (Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Materiais). Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN, Autarquia Associada à Universidade de São Paulo – USP, São Paulo.

HARADA, J. WIEBECK, H. **Poliamida 6 e poliamida 66**: Plásticos de engenharia: Tecnologia e aplicações. São Paulo: Artliber, 2011.

HWANG, Shyh-shin et al. Effect of organoclay and preparation methods on the mechanical/thermal properties of microcellular injection molded polyamide 6-clay nanocomposites. **International Communications in Heat and Mass Transfer**. v 38, 1219–1225, 2011.

ISITMAN, N. A. AYKOL, M. KAYNAK, C. Nanoclay assisted strengthening of the fiber/matrix interface in functionally filled polyamide 6 composites. **Composite Structures**. v. 92, p. 2181–2186, 2010.

ISITMAN, N. A. GUNDUZ, H. O. KAYNAK, C. Nanoclay synergy in flame retarded/glass fibre reinforced polyamide 6. **Polymer Degradation and Stability**. v. 94, p. 2241–2250, 2009.

JANG, Bok Nam. WILKIE, Charles A. The effect of clay on the thermal degradation of polyamide 6 in polyamide 6/clay nanocomposites. **Polymer**. v 46, 3264–3274, 2005.

KAHN, Henrique. Difração de Raios X. Disponível em: http://www.angelfire.com/crazy3/qfl2308/1_multipart_xF8FF_2_DIFRACAO.pdf. Acesso dia 06 dez 2012.

LEVY NETO, F.; PARDINI, L.C. **Compósitos estruturais**: Ciência e tecnologia. São Paulo: Edgard Blücher, 2006. 313p.

LIU, Sung-Po. et al. Mechanical properties of polyamide-6/montmorillonite nanocomposites — Prepared by the twin-screw extruder mixed technique. **International Communications in Heat and Mass Transfer**. V.38, 37–43, 2011.

LIU, Xiaohui. WU, Qiuju. Non-isothermal crystallization behaviors of polyamide 6/clay nanocomposites. **European Polymer Journal**. V. 38, p. 1383–1389, 2002.

LU, Yonglai. et al. Influence of thermal processing on the perfection of crystals in polyamide66 and polyamide 66/clay nanocomposites. **Polymer**. V. 45, p. 8999-9009, 2004.

MALUCELLI, G, et al. Preparation and characterization of UV-cured epoxy nanocomposites based on *o*-montmorillonite modified with maleinized liquid polybutadienes. **Polymer**. v. 48, p. 7000-7007, 2007.

MANITIU, Mihai, et al. Role of polymer–clay interactions and nano-clay dispersion on the viscoelastic response of supercritical CO₂ dispersed polyvinylmethylether (PVME)–Clay nanocompósitos. **Polymer**.v. 50, p. 3786-3796, 2009.

MANO, ELOISA B. **Introdução a Polímeros**. Editora Edgard Blücher, São Paulo-SP, 1985

MANO, Eloisa Biasotto. **Polímeros como Materiais de Engenharia**. Rio de Janeiro: Edgard Blücher, 1991. 197 p.

MARINHO, Jean R. D. **Macromoléculas e Polímeros**. Barueri- SP: Manole, 2005. 506 p.

MARINUCCI, Gerson. **Materiais Compósitos Poliméricos: Fundamentos e Tecnologia**. São Paulo: Artliber, 2011. 333 p.

MOUHMID, B. et al. A study of the mechanical behaviour of a glass fibre reinforced polyamide 6,6: Experimental investigation. **Polymer Testing**. v.25, p. 544–552, 2006.

MOUHMID, B. et al. An experimental analysis of fracture mechanisms of short glass fibre reinforced polyamide 6,6 (SGFR-PA66). **Composites Science and Technology**. v. 69, p 2521–2526, 2009.

NAVEAU, E. et al. Effect of clay modification on the structure and mechanical properties of polyamide-6 nanocomposites . **European Polymer Journal**. v. 47, p. 5–15, 2011.

OLIVEIRA, Marcelo F. L. de. **Tenacificação em nanocompósitos de poliamida 6 e argila**. 2010. 103 f. Dissertação (Mestrado em Química, área de concentração de Polímeros) Centro de Tecnologia e Ciências, Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

OWENS CORNING. **Informação de Produto:** Fibras Picadas DS 1109. Disponível em: <http://www.owenscorning.com.br>. Acesso em 18 mai 2012.

PACI, Massimo. FILIPPI, Sara. MAGAGNINI, Pierluigi. Nanostructure development in nylon 6-Cloisite30B composites. Effects of the preparation conditions. **European Polymer Journal**. V.46, p. 838–853, 2010.

PAIVA, Lucilene B. de, MORALES, Ana R. Propriedades Mecânicas de Nanocompósitos de Polipropileno e Montmorilonita Organofílica. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**. v. 16, nº 2, p. 136-140, 2006.

PAUL, D. R. Robeson, L. M. Polymer nanotechnology: Nanocomposites. **Polymer**. v. 49, p. 3187–3204, 2008.

PAZ, R. A. D. et al. Nanocompósitos de Poliamida 6/Argila Organofílica: Efeito do Peso Molecular da Matriz na Estrutura e Propriedades Mecânicas e Termomecânicas. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**. v. 18, nº 4, p. 341-347, 2008.

Product Bulletin: Cloisite® 30B Typical Physical Properties Bulletin. **Southern Clay Products**.

RODRIGUEZ, Africa. Yebra.et al. Crystalline properties of injection molded polyamide-6and polyamide-6/montmorillonite nanocomposites. **Applied Clay Science**. V 43, p. 91-97, 2009.

RODRIGUEZ, Africa. Yebra.et al. Influence of processing conditions on the optical and crystallographic properties of injection molded polyamide-6 and polyamide-6/montmorillonite nanocomposites. **Applied Clay Science**. v 51, p. 414–418, 2011.

SHEN, Shirley Zhiqi et al. The effects of Clay on fire performance and thermal mechanical properties of woven glass fibre reinforced polyamide 6 nanocomposites. **Composites Science and Technology**. v. 70, p. 2063–2067, 2010.

SILVERSTEIN, Robert M. WEBSTER, Francis X. KIEMLE, David J. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2007. 490 p.

SMITH, Willian F. **Princípio de Ciência e Engenharia de Materiais**. 3. ed. Lisboa: McGraw-Hill, 1998. 892 p.

VLASVELD, D. P. N. BERSEE, H. E. N. PICKEN S.J. Nanocomposite matrix for increased fibre composite strength. **Polymer**. v. 46, p. 10269–10278, 2005.

VLASVELD, D.P.N. et al. Fibre–matrix adhesion in glass-fibre reinforced polyamide-6 silicate nanocomposites. **Composites Part A: applied science and manufacturing**. v. 36, p. 1-11, 2005.

WU, S. H, et al. Mechanical, thermal and morphological properties of glass fiber and carbon fiber reinforced polyamide-6 and polyamide-6/clay nanocomposites. **Materials Letters**. v. 49, p. 327–333, 2001.

YOO, Y. SPENCER, M.W. PAUL D.R. Morphology and mechanical properties of glass fiber reinforced Nylon 6 nanocomposites. **Polymer**. v. 52, p. 180-190, 2011.